

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Московский физико-технический институт
Факультет общей и прикладной физики
Кафедра физики твердого тела**

Цыбров Ф.М.

**Изучение окислительно-восстановительных реакций в
композиционных анодах ТОТЭ с помощью спектроскопии
комбинационного рассеяния света**

Выпускная квалификационная работа

**Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Бредихин С.И.**

Черноголовка 2015

Оглавление

1 Обзор литературы	2
1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)	2
1.2 Механизм окисления водорода на композитном аноде ТОТЭ	4
1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод изучения ТОТЭ	5
1.4 Постановка задачи	6
2 Методики и образцы	7
2.1 Исходные материалы и компоненты	7
2.2 Используемые методики	7
2.3 Изготовление образцов для спектроскопии комбинационного рассеяния света	9
3 Установка для <i>in-situ</i> исследования окислительно-восстановительных реакций в ТОТЭ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света	11
3.1 Описание установки и её структура	11
3.2 Оптическая система	11
3.3 Печь и держатель образца	12
3.4 Система подачи газов и часть электрохимических измерений	13
4 Программный комплекс для проведения эксперимента и обработки данных	14
4.1 Постановка задачи	14
4.2 Проведение эксперимента — «ShutterControl»	14
4.3 Обработка полученных данных — «DataManipulation»	15
5 Результаты и обсуждение	17
5.1 Изготовленные образцы и измерение пропускания монокристалла	17
5.2 Схема проведения эксперимента	17
5.3 Типичное восстановление	18
5.4 Зависимость от номера восстановления	20
5.5 Зависимость от температуры и энергия активации реакции	21
5.6 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	21
6 Выводы	26

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

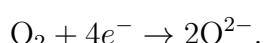
Топливные элементы — электрохимические устройства, осуществляющие прямое превращение химической энергии топлива в электрическую. Для работы топливного элемента необходим непрерывный поток топлива (восстановителя) и окислителя извне. Ввиду прямого превращения энергии топливные элементы характеризуются высоким коэффициентом полезного действия (КПД).

Любой топливный элемент состоит из электролита и двух электродов: анода и катода. Электролит обладает высокой ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью. На аноде протекает реакция окисления восстановителя, на катоде — восстановление окислителя.

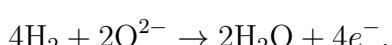
Существуют топливные элементы нескольких типов, основным признаком классификации которых является используемый электролит. Темой данной работы являются **Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)**, электролитом в которых является твёрдый оксид циркония(IV) ZrO_2 (стабилизированный). ТОТЭ характеризуются высокой рабочей температурой — порядка 900°C . Основные преимущества ТОТЭ перед другими типами топливных элементов — использование дешёвых оксидных материалов для электродов, отсутствие в топливном элементе жидкостей, неприхотливость к чистоте используемого топлива [1, 2].

Принцип работы ТОТЭ

Основной структурной единицей ТОТЭ является электрохимическая ячейка, состоящая из твердого электролита и двух электродов, расположенных на противоположных поверхностях электролита. Каждый электрод контактирует со своим газовым пространством: анод — с топливным, катод — с окислительным. В качестве электролита используется стабилизированный оксид циркония(IV) ZrO_2 . Стабилизированный оксид циркония имеет высокую проводимость ионов кислорода[3]. На катоде протекает реакция восстановления кислорода:



Ионы кислорода через электролит проникают с катода на анод, на котором протекает реакция окисления топлива (в данном случае — водорода):



Поток электронов от анода к катоду протекает через нагрузку, таким образом, электрический ток совершают полезную работу (рис. 1.1). Для достижения нужной мощности единичные электрохимические ячейки соединяются в батареи.

В качестве материалов анода могут использоваться либо благородные металлы, либо такие металлы, как медь, кобальт, никель. Наибольшее распространение в качестве анодного материала получил никель. Однако, в составе анода никель используется не сам по себе, а в паре с материалом электролита. Это объясняется тем, что для осуществления реакции необходимо наличие трёх компонентов: водорода, ионов кислорода, и никеля как катализатора. Введение материала электролита способствует увеличению области протекания реакции. Таким образом, материал анода — кермет, гетерогенная композиция металла и керамики. Такие аноды получили название композитных [4].

Для улучшения характеристик ТОТЭ используют двухслойный анод. Первый (к электролиту) слой является функциональным, и содержит больше электролитного материала. Второй слой является токосъёмным, и содержит больше никеля. Функциональный слой отвечает в большей степени за проведение реакции, а токосъёмный — за отвод электронов (рис. 1.2).

В качестве катодного материала в основном применяется манганит лантана стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM). Так же как и в аноде, LSM применяется вместе с материалом электролита. Обычно, катод тоже содержит два слоя: функциональный и токосъёмный (рис. 1.2).

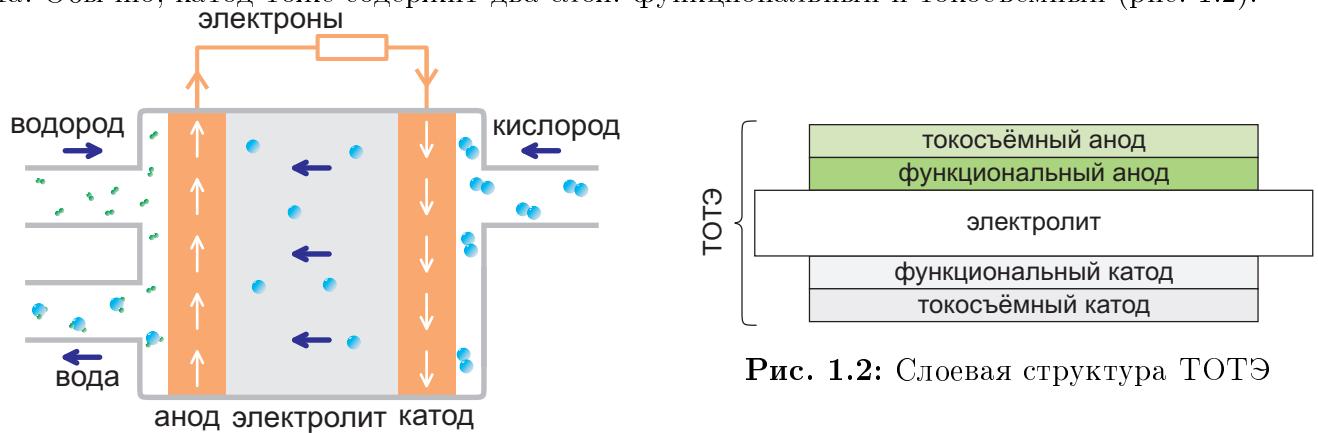


Рис. 1.1: Принципиальная схема ТОТЭ

Различные конструкции ТОТЭ

Существует несколько геометрий элемента ТОТЭ. Две основные из них — трубчатая и планарная [5]. В трубчатой геометрии один электрод оказывается на внутренней поверхности трубы, а другой — на внешней. Достоинствами трубчатой геометрии являются отсутствие большого количества герметизирующих швов, меньшие механические напряжения в процессе работы при нагревании. В планарной геометрии элемент представляет собой плоскость, с одной стороны которой находится один электрод, а со второй стороны — второй. Достоинством данного типа геометрии является более технологичный процесс изготовления элемента. В дальнейшем будет использоваться только планарная геометрия элемента.

Среди элементов планарной геометрии существуют разделение на типы по несущему элементу, то есть элементу, который несёт основную механическую нагрузку. Возможно четыре таких типа:

- Электролит-поддерживающие;

- Анод-поддерживающие;
- Катод-поддерживающие;
- Элементы с внешней поддержкой.

Наибольшее распространение получили элементы электролит-поддерживающей конструкции. Они являются самыми простыми с точки зрения технологии изготовления. Про них дальше и пойдёт речь.

1.2 Механизм окисления водорода на композитном аноде ТОТЭ

Рассмотрим более подробно реакции, протекающие на топливном электроде (аноде) ТОТЭ. Анод представляет собой трёхфазную систему, состоящую из твердого электролита, газообразной фазы водорода, и твердого электронного проводника. Твердый электролит обеспечивает поток ионов кислорода, газовая фаза обеспечивает поток топлива и отвод продуктов реакции (пары воды), а электронный проводник отводит электроны. Таким образом, реакция протекает только в тех местах, где есть все три необходимых компонента. Такие места получили название трёхфазной границы (ТФГ). Использование композитного анода объясняется стремлением увеличить трёхфазную границу.

Стремление увеличить трёхфазную границу приводит к пористой структуре композитного анода. Схематически такая структура показана на рисунке 1.3.

Вопрос о том, как именно протекает реакция окисления водорода на трёхфазной границе до сих пор остаётся открытым. Существует три основных описания пути протекания реакции на трёхфазной границе [6]. Рассмотрим подробнее каждый из них.

Переход атомов водорода через ТФГ (Hydrogen spillover)

В этом механизме предполагается, что никель адсорбирует атомы водорода, которые движутся через трёхфазную границу по направлению к стабилизированному оксиду циркония (электролитному материалу) и одновременно с этим электроны, отделившиеся от атомов водорода, перемещаются в сторону никеля (рис. 1.4а). На поверхности оксида циркония атомы водорода соединяются с ионами O^{2-} и OH^- .

Переход атомов кислорода через ТФГ (Oxygen spillover)

Для этого пути протекания реакции считается, что адсорбированные электролитом ионы кислорода O^{2-} движутся через трёхфазную границу по направлению поверхности никеля (рис. 1.4б). Два электрона иона кислорода могут быть перемещены до, в процессе и после перехода иона кислорода через трёхфазную границу.

Внедрение атомов водорода (Hydrogen interstitial)

Оба предыдущих механизма предполагают прямой контакт двух поверхностей: электродной и электролитной. Если прямого контакта нет, то протекание реакции всё равно возможно за счёт механизма внедрения атомов водорода в никель. В этом механизме атомы водорода,

растворённые в никеле, отдают свой электрон никелю, и уже протоны пересекают двухфазную границу Ni-YSZ и соединяются с ионами кислорода (рис. 1.4c).

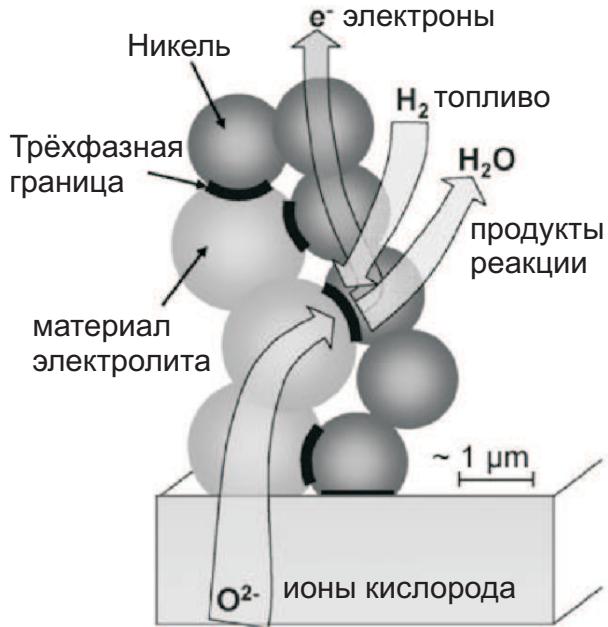


Рис. 1.3: Схема протекания реакции на композитном аноде

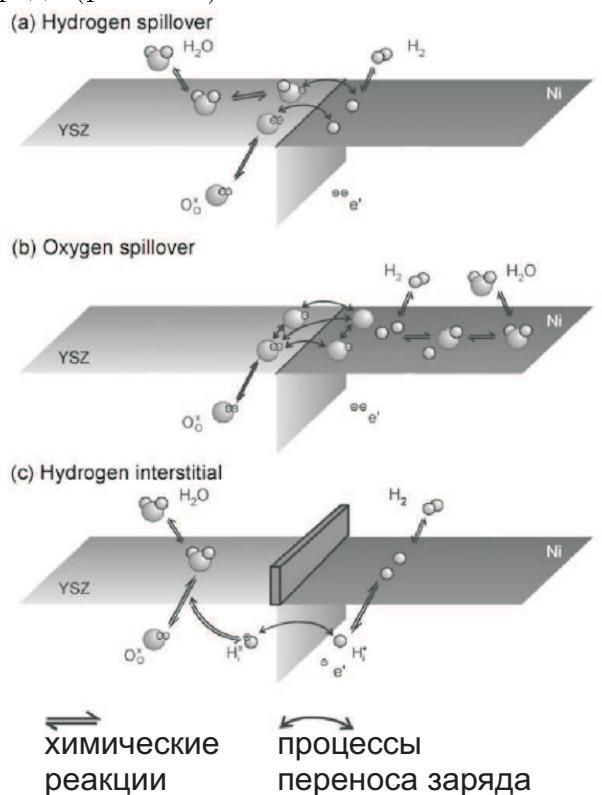


Рис. 1.4: Три основных механизма протекания реакции

Все три механизма химически возможны, и нет возможности определить вклад каждого механизма в протекание реакции. Существуют также и другие, не основные механизмы протекания реакции, обзор которых выполнен S.B. Adler и W.G. Bessler[7].

1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод изучения ТОТЭ

Комбинационное рассеяние света — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся заметным изменением спектра излучения. В спектре появляются линии, которых нет в спектре первичного возбуждения. Комбинационное рассеяние света в зарубежной литературе называется *эффект Рамана* (*Raman effect*).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света используется в различных областях науки и техники в качестве эффективного метода химического анализа, изучения состава и строения веществ.

Физической причиной возникновения комбинационного рассеяния света в твердых телах является взаимодействие фотонов света с оптическими фононами кристаллической решётки. Ввиду уникальности спектра фононов у разных веществ, спектры света после рассеяния также уникальны. Это свойство позволяет идентифицировать вещества. Взаимодействие фотона

с кристаллической решеткой может происходить с поглощением и рождением фона, поэтому, в спектре рассеяния существуют две компоненты: стоксова (кристаллическая решетка переходит на колебательный подуровень с более высокой энергией; энергия переизлученного фотона меньше начальной) и антистоксова (решетка переходит на подуровень с энергией ниже начальной; энергия фотона увеличивается). Интенсивности каждой компоненты пропорциональны заселённости соответствующих колебательных подуровней. При комнатной температуре интенсивность стоксовой компоненты на несколько порядков выше.

Основными методами, используемыми для изучения ТОТЭ являются импедансная спектроскопия и исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ). Исследование ВАХ используется для изучения полного внутреннего сопротивления ТОТЭ в процессе работы, но не даёт информации о процессах, протекающих в ТОТЭ. Импедансная спектроскопия позволяет анализировать процессы, протекающие в ТОТЭ, однако, глубокий анализ с помощью импедансной спектроскопии требует применения неоднозначных моделей и дополнительных предположений. Методом, который позволяет наблюдать за протекающими реакциями в процессе работы без прямого вмешательства в работу ТОТЭ может стать спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света была использована для исследования ТОТЭ в некоторых работах. Например, была исследована адсорбция кислорода на платиновом электроде при температурах до 500°C, процесс, который происходит на катоде элемента[8]. Исследования также были проведены и для анода: была исследована кинетика окисления и восстановления никеля[9].

Основной сложностью применения спектроскопии комбинационного рассеяния света является малая глубина проникновения света, поэтому во всех предыдущих работах были изучены процессы, протекающие только на поверхности электродов. Однако, основной интерес представляют процессы, протекающие на границе электрод-электролит. В данной работе представлен метод, позволяющий изучать процессы в данной точке.

Другая сложность применения спектроскопии комбинационного рассеяния света — условия работы ТОТЭ, а именно, рабочая температура 600 – 900°C. При таких температурах интенсивность излучения абсолютно черного тела становится выше, чем исследуемый сигнал, и необходимо принимать специальные меры, для учёта данного явления.

1.4 Постановка задачи

Для изучения процессов на границе электрод-электролит необходимо использовать прозрачный электролит. В данной работе поставлены следующие задачи:

1. Создать установку для *in-situ* исследования композиционных анодов ТОТЭ несколькими методами одновременно, включая комбинационное рассеяние света, импедансную спектроскопию, анализ ВАХ;
2. Отработать методику изготовления образцов ТОТЭ для исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света;
3. Отработать методику проведения эксперимента на установке, провести изучение кинетики реакции восстановления оксида никеля (NiO) в композиционном аноде.

Глава 2

Методики и образцы

2.1 Исходные материалы и компоненты

Монокристалл 10Sc1YSZ

Монокристалл из 10Sc1YSZ (оксид циркония(IV) ZrO_2 стабилизированный добавлением 10% мол. оксида скандия(III) Sc_2O_3 и 1% мол. оксида иттрия(III) Y_2O_3) был выращен в Институте Общей Физики (ИОФ РАН) при помощи метода индукционного (высокочастотного) плавления в холодном контейнере. Подробнее о методе указано в соответствующей статье[10].

Порошок оксид никеля(II)

Был использован порошок Nickel (II) Oxide 99.99% производства компании Sigma-Aldrich. Плотность материала 6,67 кг/м³.

Порошок 10Sc1CeSZ

Был использован порошок 10Sc1CeSZ производства компании DKKK. Состав порошка: ZrO_2 — 87,51%, Sc_2O_2 — 11,14%, CeO_2 — 1,35%. Средний размер зерна порошка 0,58 мкм; площадь поверхности одного грамма порошка 10,5 м².

Органическое связующее Heraeus

Основным компонентом пасты для нанесения электродов является специальное органическое связующее Heraeus V-006A для трафаретной печати. Имеет вязкость 25 – 45 Па · с при комнатной температуре.

2.2 Используемые методики

Трафаретная печать

Для нанесения электродной пасты используется метод трафаретной печати. Над поверхностью, куда планируется нанести слой пасты, размещается сетка на расстоянии порядка

нескольких мм. По сетке с помощью шпателя размазывается равномерным слоем паста. Затем с помощью ракеля сетка продавливается до уровня образца и одновременно паста продавливается через сетку, при этом, толщина результирующего слоя контролируется с помощью толщины нитей, количеством и плотностью плетения. Схема нанесения пасты с помощью трафаретной печати показана на рис. 2.1.

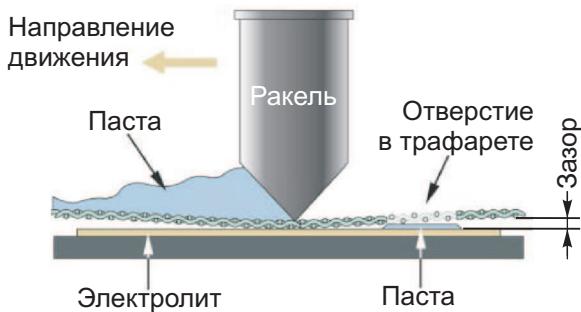


Рис. 2.1: Трафаретная печать

Трафаретная печать была выполнена на полуавтоматическом станке для трафаретной печати «Ekra MAT S45». Для нанесения электродных слоев на образцы монокристаллических мембран был изготовлен алюминиевый держатель для образцов с помощью гравировально-фрезерного станка Роутер 3020. Держатель показан на рис. 2.2.



Рис. 2.2: Фото подставки для образцов диаметром 21 мм.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Микроструктура мембран твердого электролита и электродных слоев исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевым эмиттирующим катодом LEO Supra 50VP при различных значениях ускоряющего напряжения. Прибор оборудован системой микроанализа INCA Energy+ для исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

2.3 Изготовление образцов для спектроскопии комбинированного рассеяния света

Основное отличие образцов ТОТЭ для спектроскопии комбинированного рассеяния света от обычных образцов — использование прозрачного электролита, а именно — монокристалла 10Sc1YSZ. Для изучения реакции восстановления оксида никеля NiO были изготовлены модельные элементы, состоящие только из монокристаллического электролита и функционального анода (рис. 2.3).

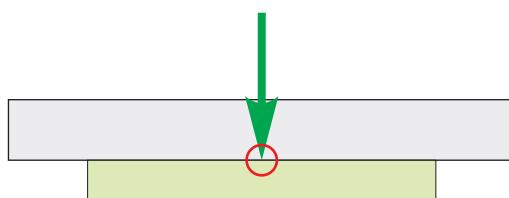


Рис. 2.3: Образец для спектроскопии комбинированного рассеяния света.

Диск монокристалла

Диск монокристалла диаметром 21 мм и толщиной 500 мкм был изготовлен в ОСОМ ИФТТ из монокристалла 10Sc1YSZ. Там же диск был отполирован с обоих сторон (рис. 2.4).

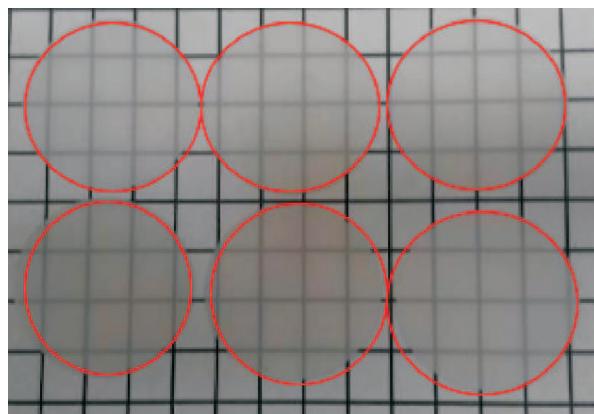


Рис. 2.4: Диски монокристалла 10Sc1YSZ

Изготовление порошка

Порошок для пасты функционального анода представляет собой смесь порошка оксида никеля(II) NiO и порошок материала электролита 10Sc1CeSZ (оксид циркония(IV) ZrO₂ стабилизированный добавлением 10% мол. оксида скандия(III) Sc₂O₃ и 1% мол. оксида церия(IV) CeO₂). Порошок оксида никеля был предварительно отожжен на температуре 650°C. Соотношение порошка оксида никеля и 10Sc1CeSZ равно 40/60 по массе.

Для подготовки композита и равномерного перемешивания смесь перемалывается в планетарной мельнице. В чашу планетарной мельницы загружается смесь, перемалывающие шары

и заливается смесью толуола, бутанола и DiethylAdipate до скрытия шаров. После перемалывания как минимум на протяжении 1 часа, смесь органики выпаривается в сушильном шкафу на температуре 130°C. После этого высохший порошок остаётся на перемалывающих шарах. Для отделения порошка от шаров помещаем их в миксер на несколько секунд. После этого шары можно достать, и получить порошок для изготовления пасты функционального анода.

Изготовление пасты

Для изготовления пасты порошок смешивается с органическим связующим Heraeus V006A в полипропиленовом бюксе. Соотношение порошка и связующего 1:0,5 по массе. Производится первоначальное перемешивание с помощью шпателя, а в дальнейшем с помощью планетарного центробежного миксера «THINKY MIXER». Перемешивание производится до тех пор, пока паста не станет однородной.

Нанесение пасты и спекание

Нанесение пасты композитного анода производилось на станке для трафаретной печати «Ekra MAT S45». Перед нанесением паста была вновь перемешена, а так же был удалён воздух из пасты с помощью функции миксера Defoaming. Поверхность диска монокристалла была обезжирена. Использовалась сетка #32, то есть число нитей на сантиметр равняется 32.

После нанесения слоя пасты на диск монокристалла образец ставится в печь «Термокерамика», в которой происходит спекание анода в атмосфере воздуха. Спекание происходило на температуре 1250°C на протяжении 3 часов.

Глава 3

Установка для *in-situ* исследования окислительно-восстановительных реакций в ТОТЭ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света

3.1 Описание установки и её структура

Была собрана установка для *in-situ* исследования окислительно-восстановительных реакций в ТОТЭ с помощью комбинационного рассеяния света, импедансной спектроскопии, и изучения ВАХ. Схема установки показана на рис. 3.1. Всю установку можно разделить на несколько структурных элементов: оптическая система; печь и держатель образца; система подачи газов; часть электрохимических измерений.

3.2 Оптическая система

Установка собрана в затемнённой комнате на металлическом столе. Ось печи совпадает с осью основной оптической скамьи, которая жестко прикреплена к столу. На оптической скамье устанавливаются: зеркало для перенаправления луча лазера на образец, четыре собирающих линзы, щель, подвижное зеркало, краевой фильтр, и монохроматор с закреплённой камерой. На первой дополнительной оптической скамье расположены лазер, поляризатор, затвор и фокусирующая линза. На второй дополнительной оптической скамье находится микроскоп с закреплённой на нём камерой.

Используется лазер мощностью 30 мВт с длинной волны $\lambda = 532$ нм. Излучение лазера высоко поляризовано, поэтому поляризатор позволяет перекрывать луч лазера во время настройки системы линз. Затвор механически перекрывает луч лазера и управляет контроллером камеры. Режим работы затвора будет подробнее описан в следующей главе. Фокусирующая линза настраивается так, что фокус лежит в плоскости образца. Зеркало перенаправления луча расположено на подвижках и позволяет управлять положением луча на образце. Все четыре основные линзы расположены на подвижках, которые позволяют перемещать линзы вдоль трёх взаимно перпендикулярных направлений. Две линзы с фокусным

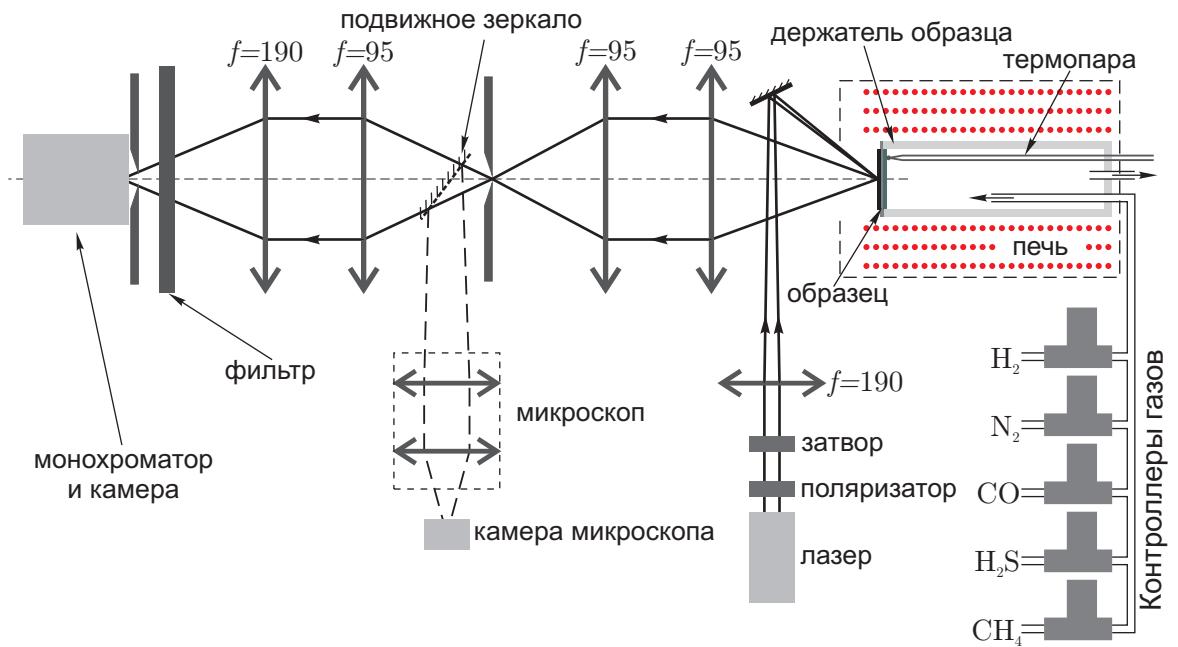


Рис. 3.1: Схема установки (вид сверху)

расстоянием $f = 95$ мм расположены так, что плоскости образца и щели оптически сопряжены. Щель способна вырезать прямоугольную область произвольного размера, что позволяет направлять световой поток к монохроматору только из интересующей области образца. Две линзы между щелью и монохроматором расположены так, что плоскость щели и входного отверстия монохроматора оптически сопряжены. Краевой фильтр пропускает свет с длинной волны большей чем длина волны лазера, и не пропускает свет с длинной волны лазера и меньшей.

Монохроматор модели МДР-12 (ЛОМО) имеет на входе вертикальную (перпендикулярную плоскости рис. 3.1) щель регулируемой ширины. Дисперсия света в монохроматоре осуществляется за счёт отражательной дифракционной решётки. Камера Princeton Instruments закреплена на выходе монохроматора и имеет квадратную ПЗС-матрицу разрешением 512×512 пикселей. Сторона квадрата расположена вдоль входной щели монохроматора. Монохроматор устроен так, что одной длине волны соответствует один столбец матрицы камеры. Таким образом, данная оптическая система позволяет получать спектр из 512 точек. Камера через контроллер подключается к компьютеру, тем же контроллером управляет затвор.

Подвижное зеркало используется для того, чтобы перенаправлять изображение щели с монохроматора на микроскоп. Таким образом, с помощью камеры микроскопа можно на экране компьютера наблюдать изображение щели и образца. Так же микроскоп с камерой используются для того, чтобы проверять совпадение области наблюдения на образце и луча лазера. В момент измерений подвижное зеркало отодвигается и не препятствует прохождению света от щели к монохроматору.

3.3 Печь и держатель образца

Печь позволяет нагревать образец и поддерживать заданную температуру. Печь управляется с отдельного контроллера (производство Термокерамика), который позволяет задавать программу в виде температурной зависимости от времени. Внутри печи имеется цилинди-

ческий канал с двумя отверстиями в торцах печи (в основаниях цилиндрического канала). Одно отверстие расположено со стороны оптической системы. Второе отверстие позволяет помещать в печь и доставать из печи держатель образца.

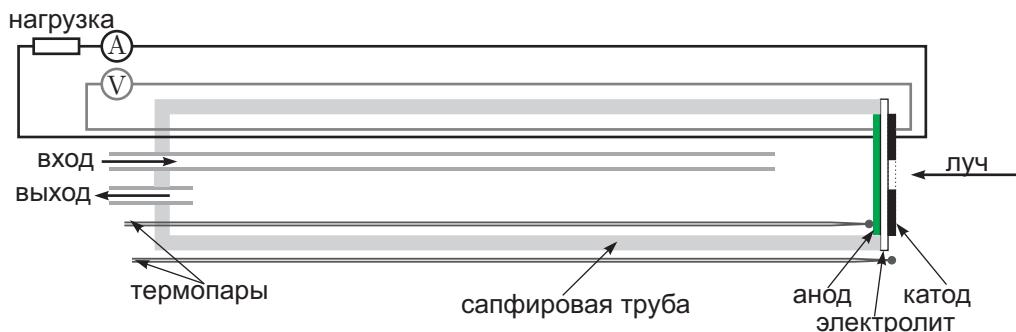


Рис. 3.2: Держатель образца

Держатель образца (рис. 3.2) представляет собой сапфировую трубу (длина 500 – 700 мм), закреплённую на отдельном подвижном основании, которое позволяет полностью вынимать держатель образца из печи. Образец приклеивается к сапфировой трубе герметизирующим kleem анодом внутрь трубы. С другой стороны герметично осуществлён подвод и отвод газов, ввод платиновых проводов для электрохимических измерений и проводов термопары. Термопара прижимается к образцу, а её выводы подключены к контроллеру печи, таким образом, контроллер регулирует температуру именно образца.

Заметим, что для работы топливного элемента на анод необходимо подавать топливо, а на катод — кислород. Именно поэтому, решено сделать анодный объём герметичным, а катод расположить в атмосфере воздуха, в котором содержится достаточно кислорода.

3.4 Система подачи газов и часть электрохимических измерений

Система подачи газов подводит газы из газовых баллонов и управляет потоком газов, с помощью контроллеров (mass flow controller). Имеется возможность подавать и управлять расходом следующих газов: водород, азот, угарный газ, сероводород и метан.

Часть электрохимических измерений позволяет задавать и измерять ток и напряжение на элементе, проводить измерения вольт-амперных характеристик, зависимость импеданса от частоты. Элемент подключен к схеме измерений по четырёхточечной схеме. Для измерений используется потенциостат/гальваностат AUTOLAB.

Глава 4

Программный комплекс для проведения эксперимента и обработки данных

4.1 Постановка задачи

Стандартная программа управления камерой (WinSpec) не обладает необходимым функционалом для измерений спектров в процессе окислительно-восстановительных реакций на аноде ТОТЭ. Например, WinSpec не имеет следующих функций:

- Снятие множества спектров подряд в течение некоторого времени, с указанием времени, прошедшего с начала эксперимента;
- Имеет ограниченные возможности по контролю затвора;
- Имеет закрытый формат данных, что не позволяет проводить удобную и эффективную обработку результатов эксперимента.

Однако, наличие у контроллера камеры дополнительных библиотек[11] для взаимодействия с другими языками программирования позволяет написать своё ПО для управления камерой. Для проведения эксперимента была написана на языке LabVIEW программа «ShutterControl». Для начальной обработки данных, а так же для выбора данных для последующей обработки, была написана программа «DataManipulation». Описание каждой программы представлено в следующих разделах.

4.2 Проведение эксперимента — «ShutterControl»

Программа «ShutterControl» предназначена для проведения эксперимента. Интерфейс программы показан на рис. 4.1.

Основная функция программы — управление затвором в процессе измерений. Затвор используется для перекрытия луча лазера (рис. 3.1). При перекрытом затворе в течении времени порядка 1 с снимается фоновый спектр, отвечающий излучению черного тела. Затем с открытым затвором на протяжении такого же времени (1 с) снимается спектр с сигналом. При вычитании первого спектра из второго получается спектр, соответствующий спектру комбинационного рассеяния. Необходимость снимать фоновый спектр перед каждым снятием основного спектра объясняется флюктуациями температуры печи. Даже небольшие изменения температуры (несколько градусов) приводят к заметному изменению интенсивности

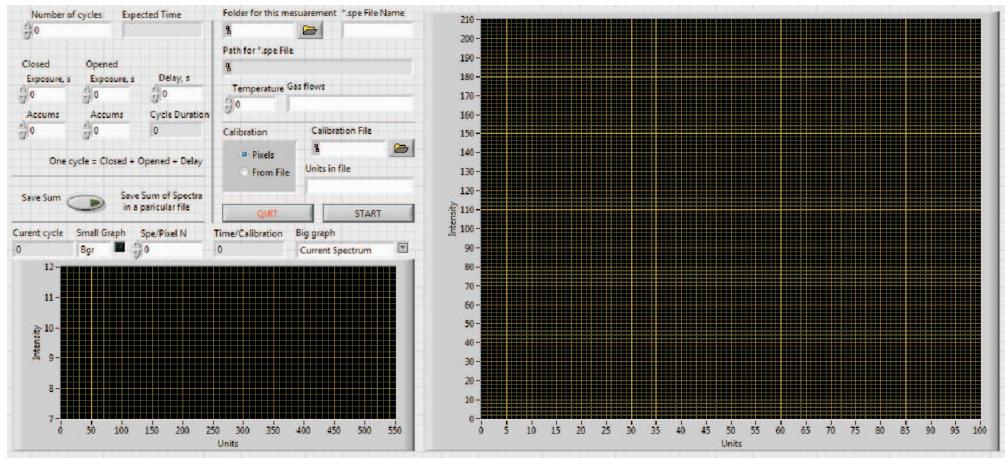


Рис. 4.1: Интерфейс программы «ShutterControl»

излучения абсолютно черного тела, поэтому, применение одного фонового спектра, снятого вначале, перед процессом измерений, не приемлемо.

Остальные функции программы «ShutterControl»:

- Настройка продолжительности эксперимента;
- Сохранение результатов эксперимента, включая время, прошедшее с начала эксперимента и комментарии;
- Отображение времени, прошедшего с начала эксперимента;
- Отображение текущего фона и текущего спектра в режиме реального времени;
- Просмотр произвольного спектра;
- Просмотр зависимости интенсивности от времени для произвольной длины волны;
- Суммирование результатов и отображение текущей суммы.

4.3 Обработка полученных данных — «DataManipulation»

Программа «DataManipulation» предназначена для последующей обработки данных эксперимента. Интерфейс программы показан на рис. 4.2.

Функции программы «DataManipulation»:

- Загрузка файлов для обработки;
- Выбор диапазона данных;
- Прямой просмотр данных в таблице;
- Возможность «сглаживания» и усреднения данных 4.3;
- Просмотр произвольного спектра;

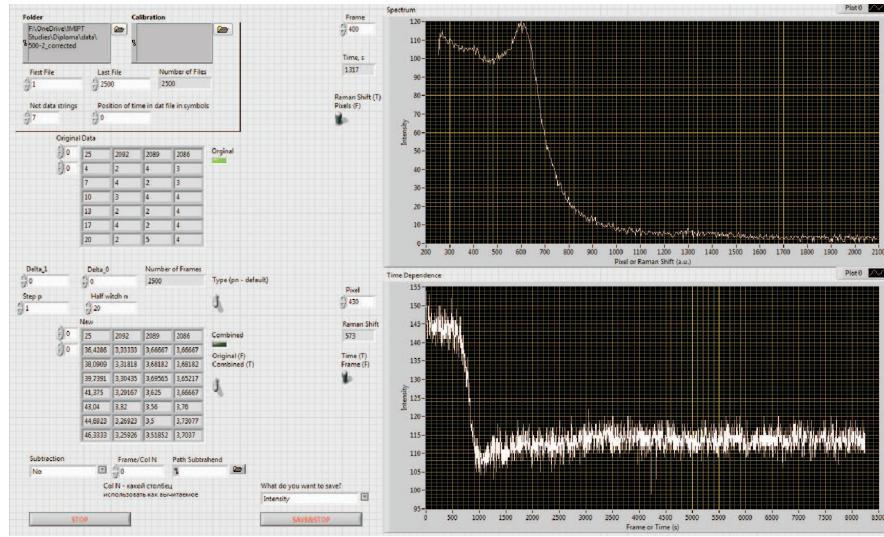


Рис. 4.2: Интерфейс программы «DataManipulation»

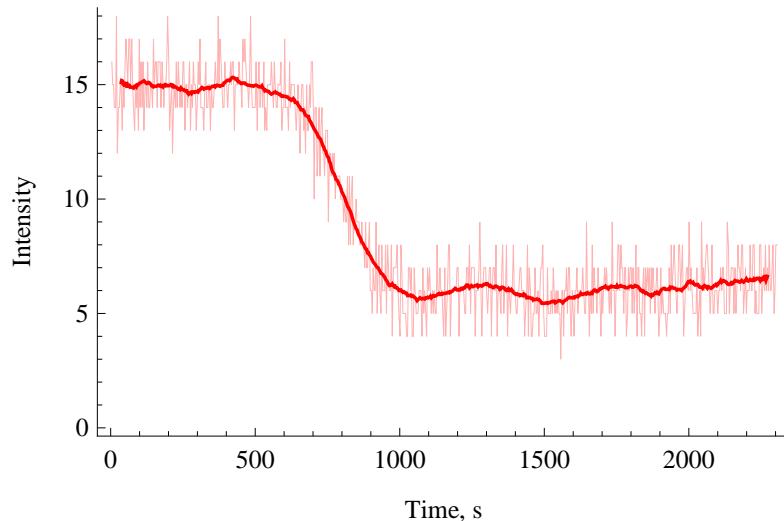


Рис. 4.3: Действие smoothing на график интенсивности произвольного пикселя от времени

- Просмотр зависимости интенсивности от времени для произвольной длины волны;
- Вычтание произвольного спектра из всех данных;
- Возможность сохранения определённых спектра и зависимости интенсивности пикселя от времени для дальнейшей обработки и визуализации;
- Возможность сохранения данных в виде одного файла для дальнейшей наглядной 3D-визуализации в Wolfram Mathematica.

Глава 5

Результаты и обсуждение

5.1 Изготовленные образцы и измерение пропускания монокристалла

На рис. 5.1 показаны изготовленные модельные образцы, состоящие из монокристаллического электролита и функционального анода.

Для дисков из монокристалла было проведено измерения пропускания в диапазоне длин волн $200 \div 900$ нм с помощью спектрофотометра «Specord» (Carl Zeiss Jena). Как видно из рис. 5.2, в окрестности длины волны лазера (532 нм), пропускание достаточно для проведения эксперимента.

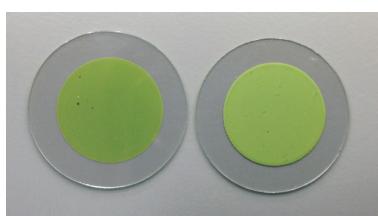


Рис. 5.1: Образцы для измерений с разных сторон

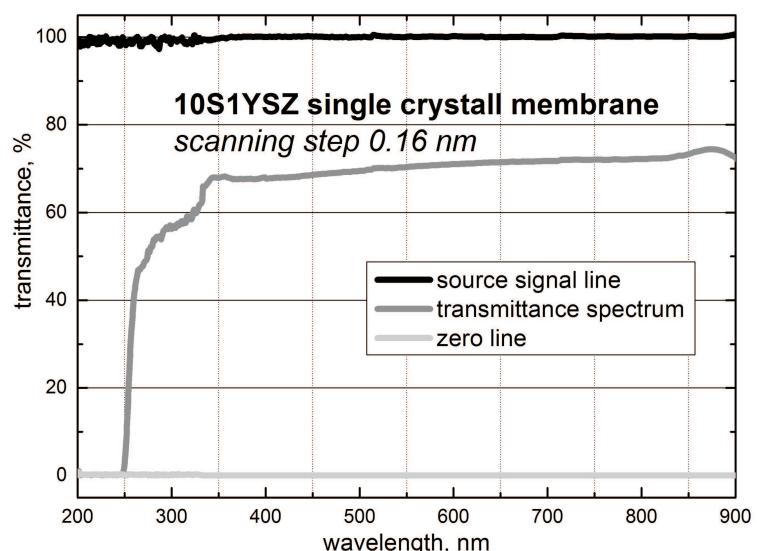


Рис. 5.2: Спектр пропускания для диска монокристалла 10Sc1YSZ

5.2 Схема проведения эксперимента

Эксперимент представляет собой несколько последовательных восстановлений оксида никеля(II) до никеля, и обратных окислений. Один цикл восстановления-окисления представляет собой следующие операции:

- установление необходимой температуры;
- помещение образца в атмосферу 50% (объём.) H_2 и 50% N_2 , проведение восстановления и наблюдения за спектром;
- помещение образца в атмосферу воздуха, нагрев до 900°C и охлаждение до следующей необходимой температуры (в этот момент происходило обратное окисление).

Всего было проведено успешных циклов восстановления-окисления. Температуры, при которых были выполнены восстановления оксида никеля показаны в табл. 5.1. Схема изменения температуры в ходе эксперимента показаны на рис. 5.3.

1	500°C
2	500°C (второй раз)
3	400°C
4	450°C
5	550°C
6	600°C
7	500°C (третий раз)

Таблица 5.1: Температуры восстановления

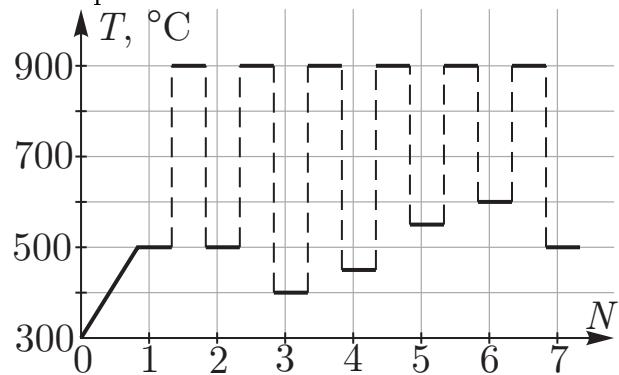


Рис. 5.3: Изменение температуры в ходе эксперимента

Было проведено три восстановления при температуре 500°C для того, чтобы проследить влияние номера восстановления на его скорость. Получено, что начиная со второго восстановления номер не влияет на скорость, что более подробно обсуждается в соответствующем разделе (5.4).

Основной результат, полученный в ходе эксперимента — зависимость времени восстановления от температуры (раздел 5.5).

5.3 Типичное восстановление

При восстановлении непрерывно снимается спектр комбинационного рассеяния света, таким образом, можно получить зависимость интенсивности спектра для некоторой длины волны от времени. На рис. 5.4 приведены спектры до и после восстановления (по горизонтальной оси сдвиг указан от длины волны лазера). Так же приведёна разница этих спектров, из неё видно, что основные изменения происходят в области со сдвигом меньшим 1300 cm^{-1} . Изменения спектра комбинационного рассеяния света объясняется снижением содержания оксида никеля в исследуемой области.

На рисунке 5.5 показаны зависимости интенсивности от времени для двух длин волн, после линейных преобразований по вертикальной оси. На рисунке 5.4 вертикальными линиями отмечены длины волн, для которых построен график интенсивности. Так как координаты точек по горизонтали не менялись (то есть времена одинаковы), то можно сделать вывод, что определять время восстановления можно по графику интенсивности от времени для любой длины волны. В дальнейшем, все зависимости интенсивностей от времени построены для длины волны 572 см^{-1} .

Поскольку изменение спектра комбинационного рассеяния света связано с уменьшением доли оксида никеля в области наблюдения, для анализа эволюции спектров во времени произ-

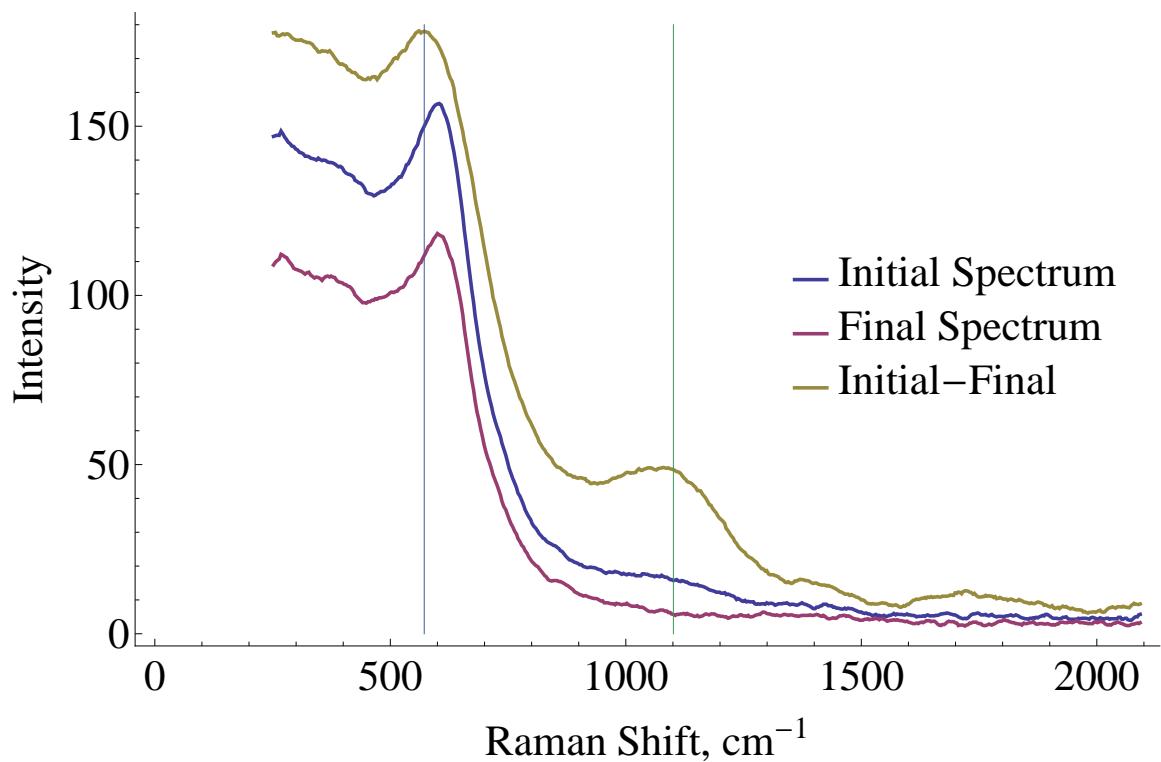


Рис. 5.4: Спектр до восстановления, спектр после восстановления, разница (увеличенная в 5 раз)

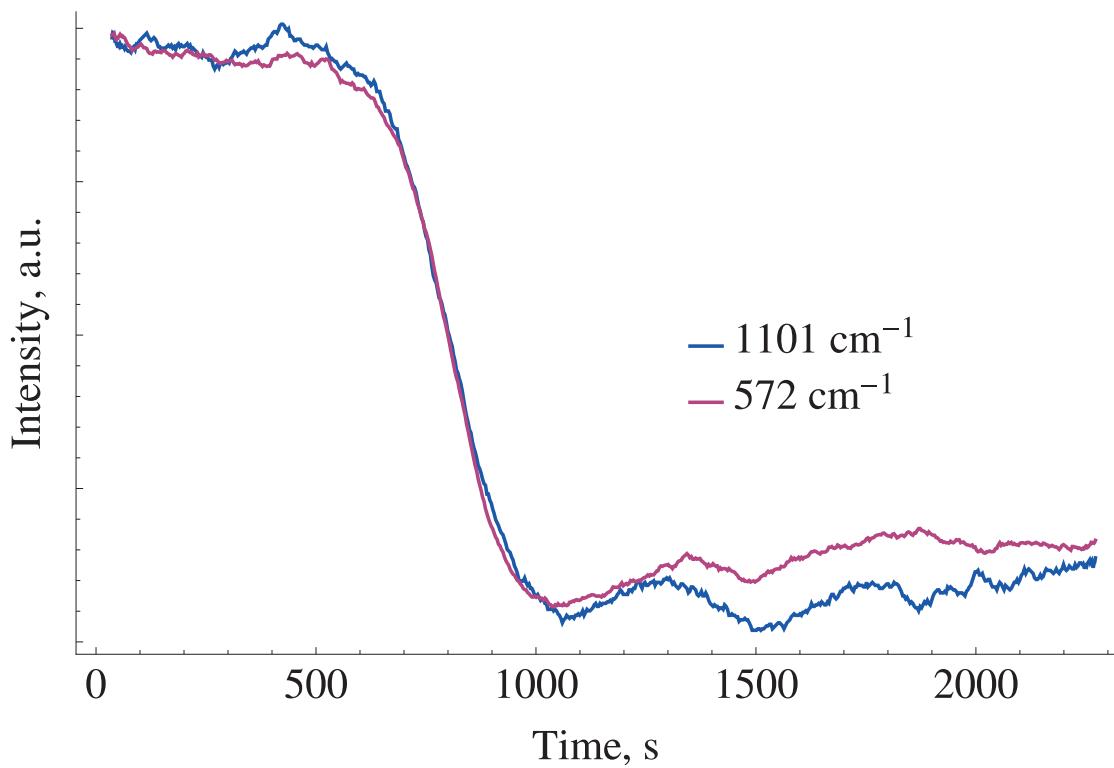


Рис. 5.5: Графики интенсивности от времени для разных длин волн — 572 см^{-1} и на 1101 см^{-1} (выполнены линейные преобразования по вертикальной оси)

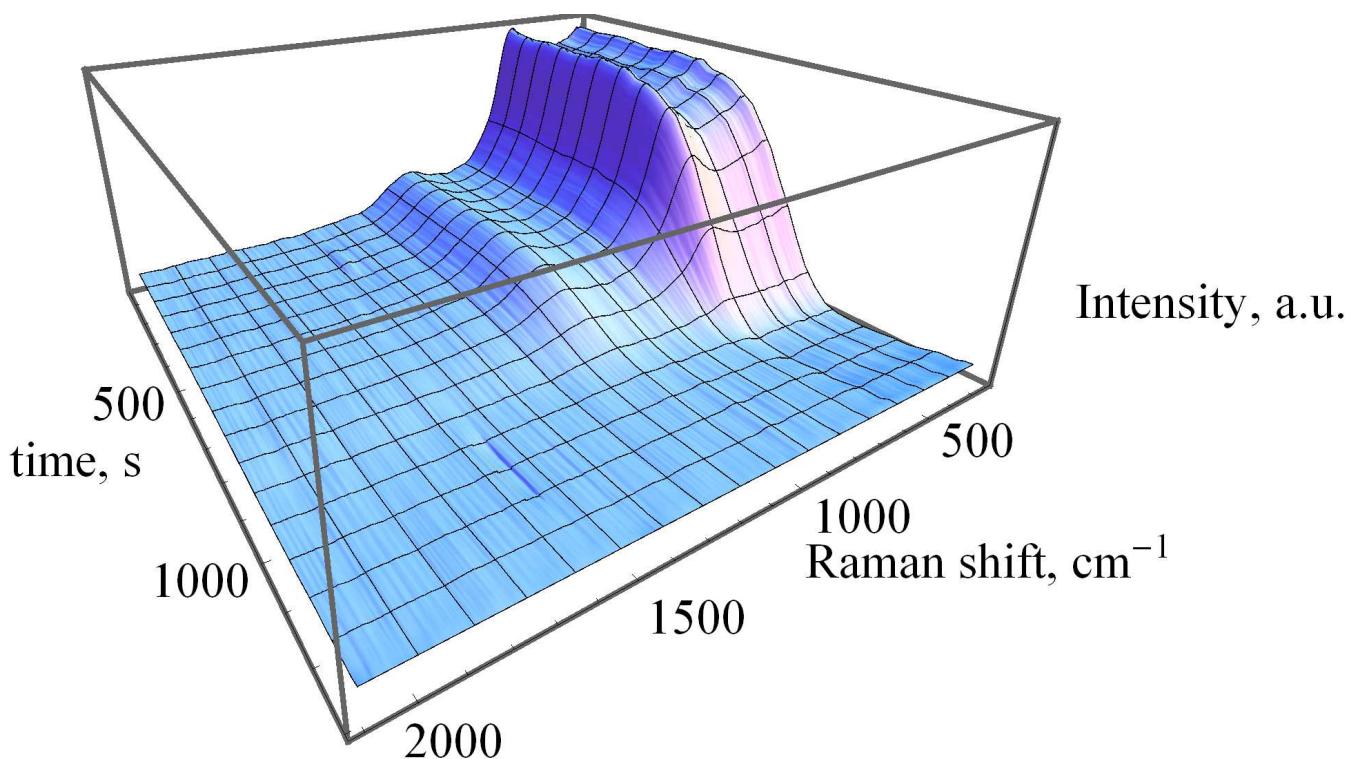


Рис. 5.6: Зависимость спектров от времени (восстановление 1)

водилось вычитание спектра, соответствующего полному восстановлению никеля. Для первого восстановления, проводившегося для температуры 500°C, показана поверхность, которую образуют спектры с течением времени (рис. 5.6).

Для определения времени протекания реакции зависимости интенсивности спектра были продифференцированы (рис. 5.7). На графике производной от времени имеется характерный участок, который расположен ниже нуля. Для этого участка определяем точки пересечения с горизонтальной осью, разница между временами этих точек пересечения и есть время протекания реакции.

5.4 Зависимость от номера восстановления

На рисунке 5.8 представлены зависимости интенсивности от времени для разных номеров восстановления, а на рисунке 5.9 представлена производная этих же зависимостей. Разные кривые на графике соответствуют разным номерам восстановления, процедура которых была описана в разделе 5.2.

Из представленных графиков видно, что значительные изменения произошли с образцом между первым и вторым восстановлениями, так как сильно изменилось время восстановления.

При этом, между вторым и последними двумя восстановлениями время процесса не меняется. Таким образом, подтверждается, что изменений с образцом между вторым и последним процессом не происходит.

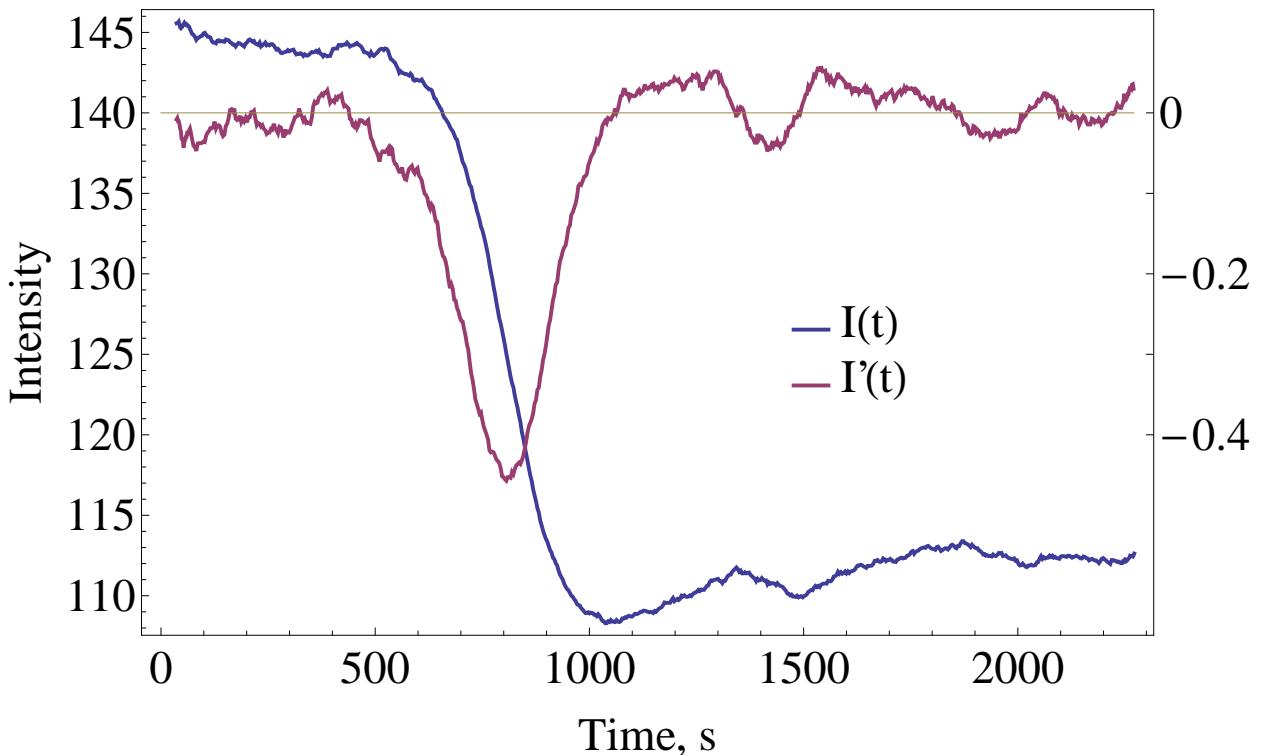


Рис. 5.7: Пояснение, как определить время протекания реакции (восстановление 1)

5.5 Зависимость от температуры и энергия активации реакции

Было проведено восстановление на 5 разных температурах, зависимости интенсивности приведены на рисунках 5.10 и 5.12. Для определения времени процесса восстановления в каждом случае был построен график производной (рис. 5.11 и рис. 5.13). Видно общую закономерность — с повышением температуры время процесса восстановления уменьшается. Было сделано предположение, что для времени восстановления и температуры верно соотношение:

$$\tau = C e^{\frac{E_a}{kT}},$$

где E_a — характерная энергия активации реакции, k — постоянная Больцмана, C — некоторая константа.

Для определения верности предположения был построен график в соответствующих координатах (рис. 5.14). Из графика следует, что энергия активации равна $E_a = 1,19$ эВ.

5.6 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

На сканирующем электронном микроскопе (SEM) были получены изображения порошка NiO+10Sc1CeSZ до восстановления, и поверхности слома элемента после работы (рис. 5.15). На изображении порошка видны материал электролита и оксид никеля. На изображении композиционного анода видны две фазы: материал электролита 10Sc1CeSZ и восстановленный никель. Таким образом, оксид никеля восстановился до никеля.

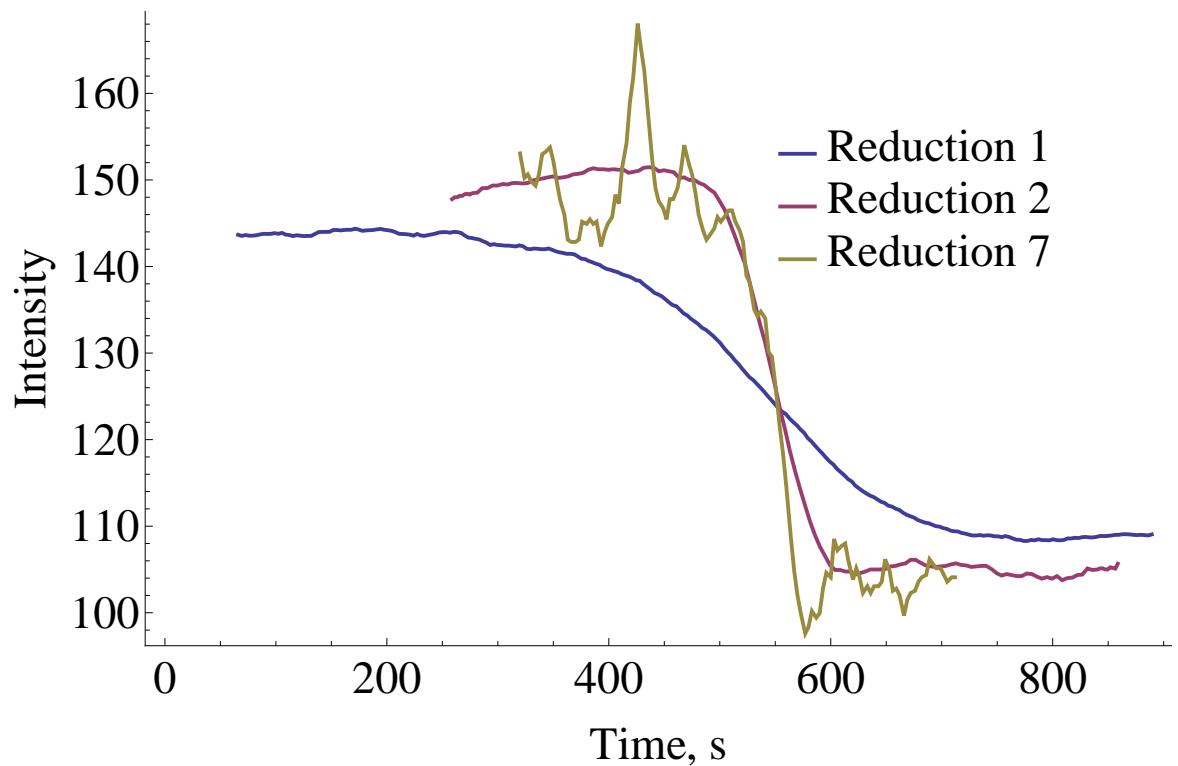


Рис. 5.8: Восстановление три раза при температуре 500°C. Интенсивность.

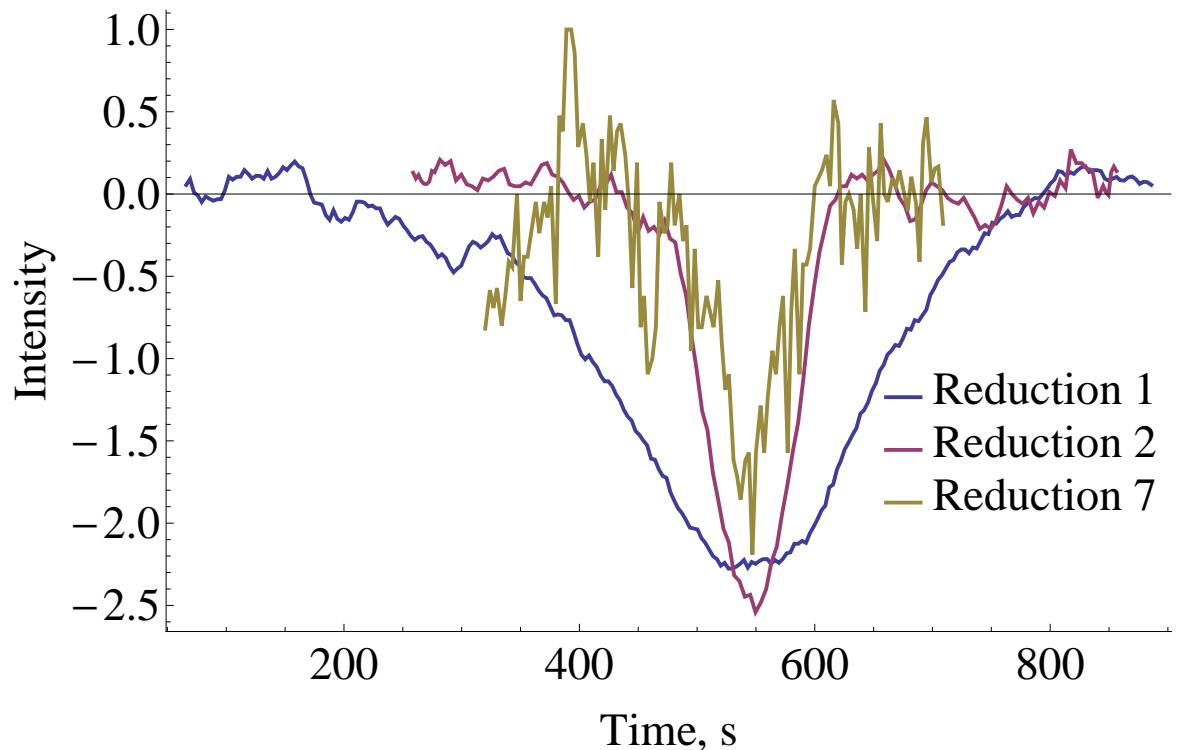


Рис. 5.9: Восстановление три раза при температуре 500°C. Производная интенсивности.

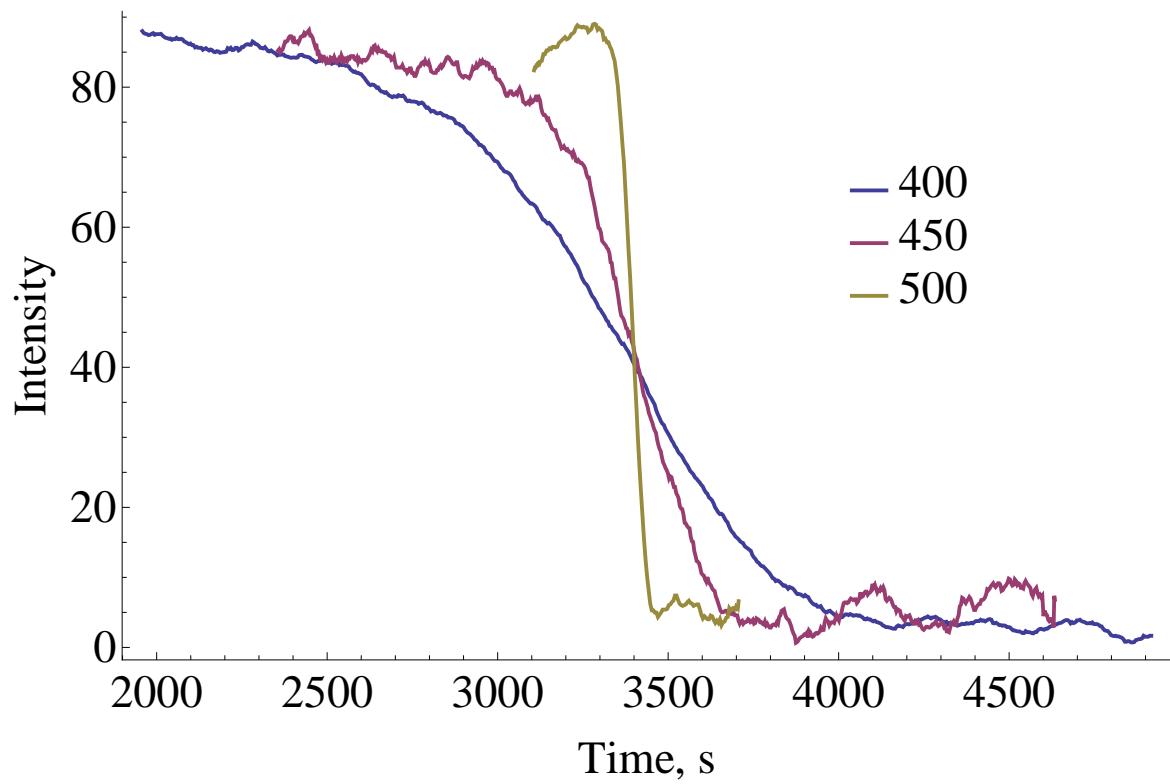


Рис. 5.10: Восстановления в диапазоне температур $400 - 500^{\circ}\text{C}$. Интенсивность.

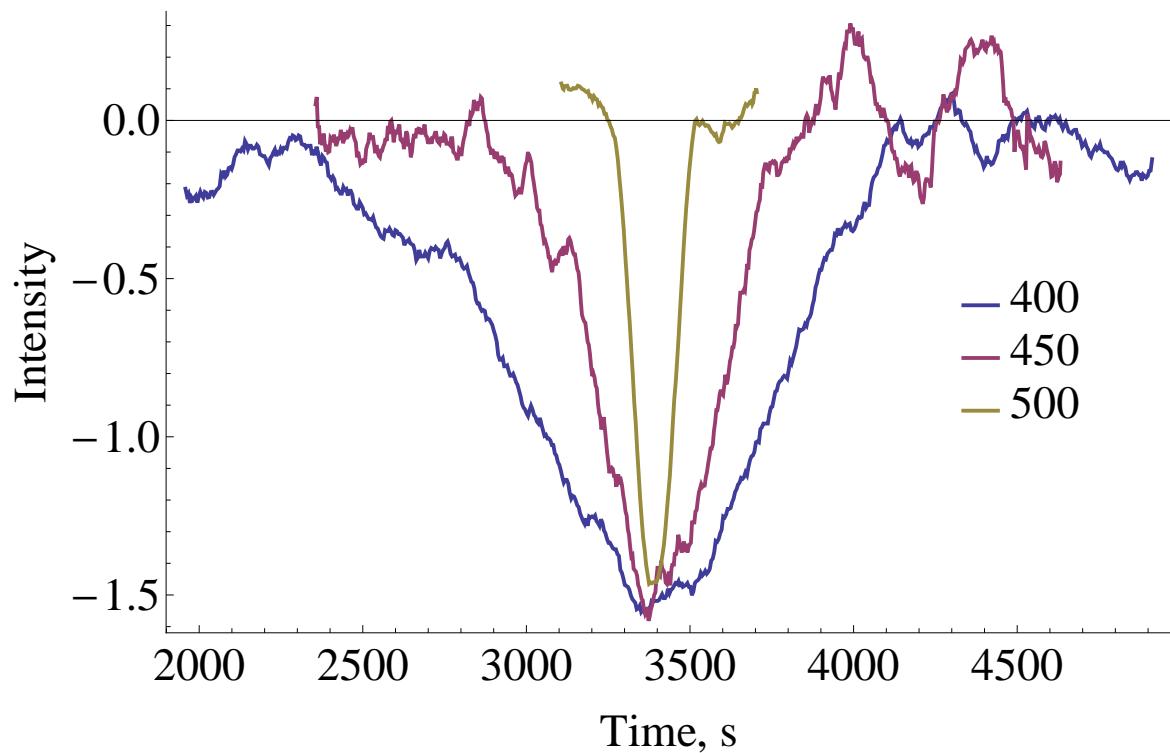


Рис. 5.11: Восстановления в диапазоне температур $400 - 500^{\circ}\text{C}$. Производная интенсивности.

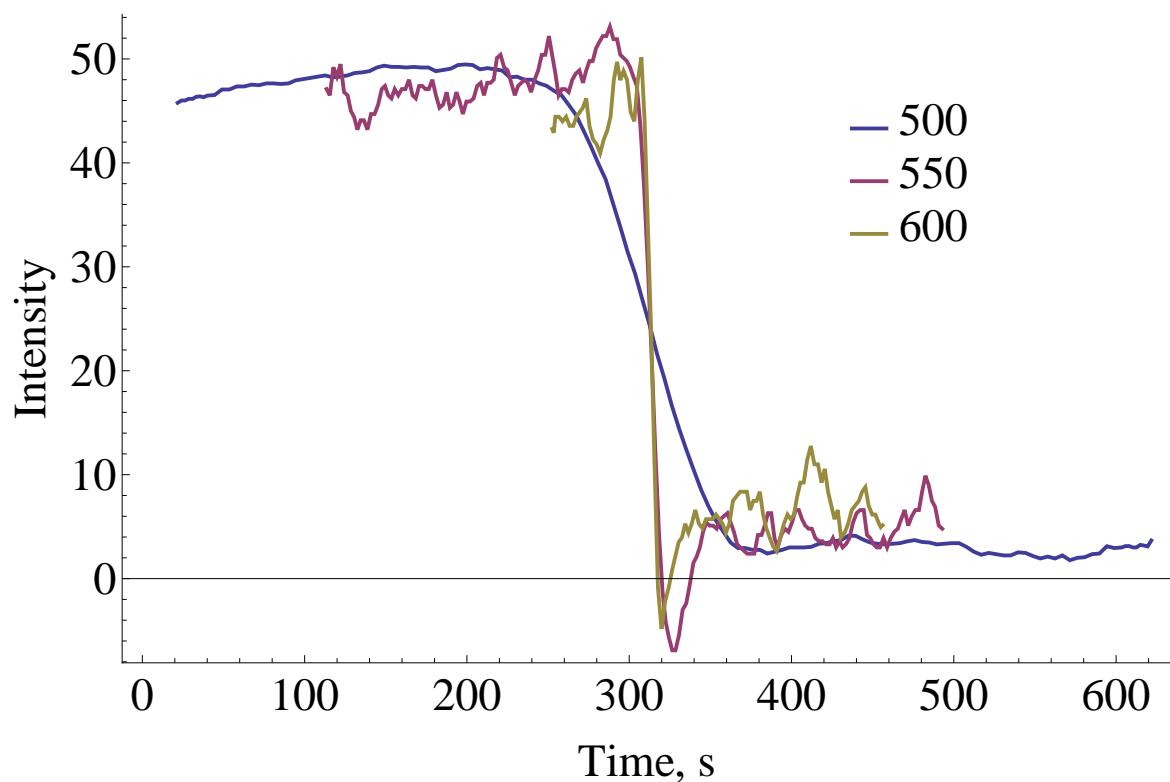


Рис. 5.12: Восстановления в диапазоне температур $500 - 600^{\circ}\text{C}$. Производная интенсивности.

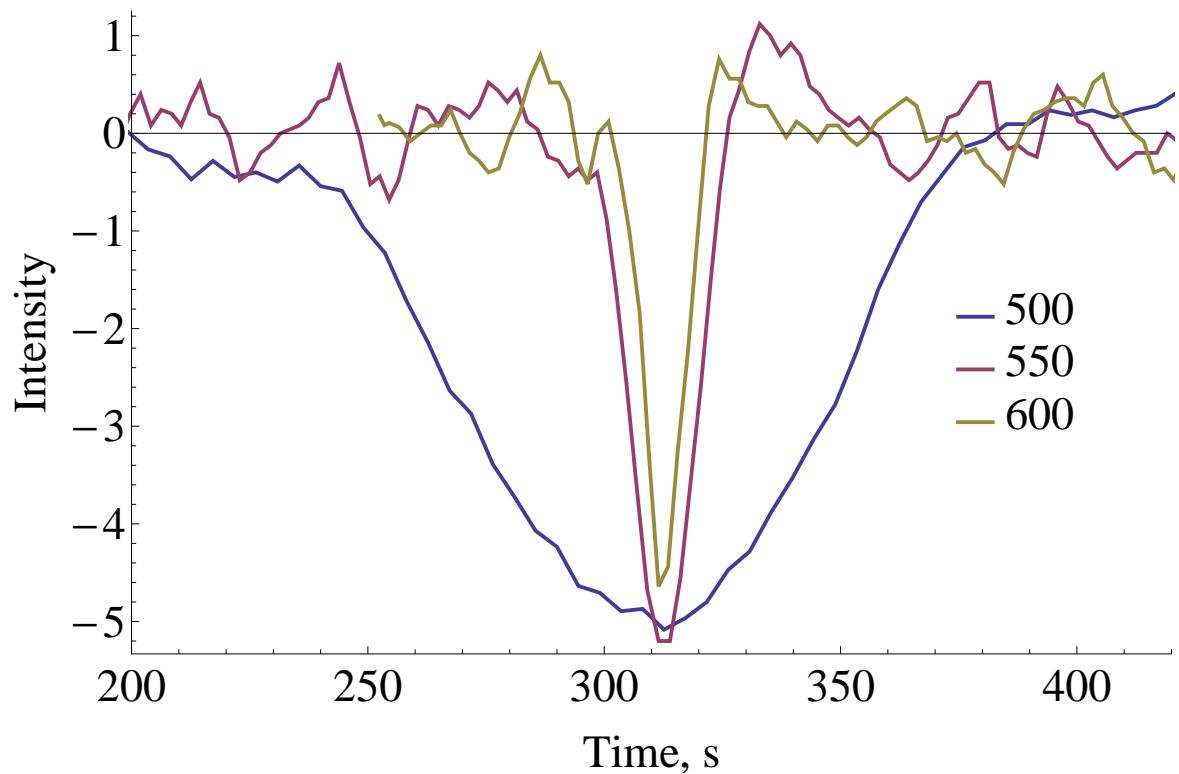


Рис. 5.13: Восстановления в диапазоне температур $500 - 600^{\circ}\text{C}$. Производная интенсивности.

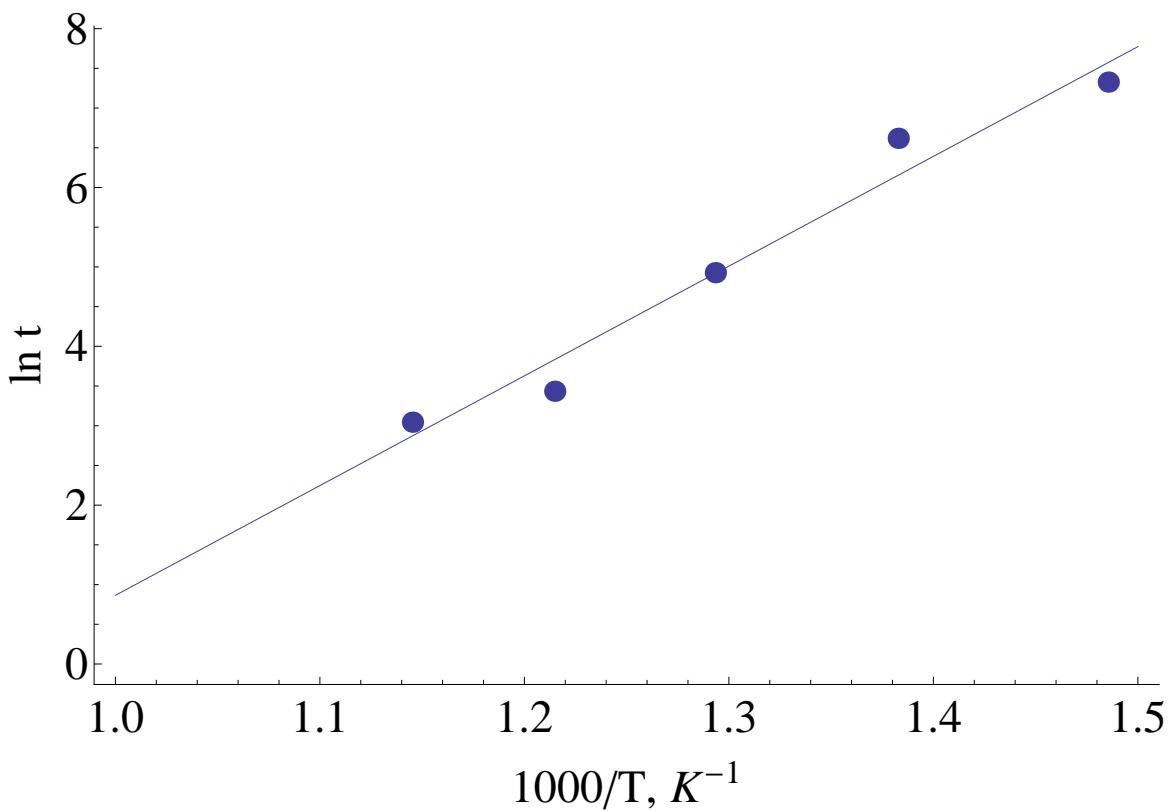


Рис. 5.14: График для нахождения энергии активации.

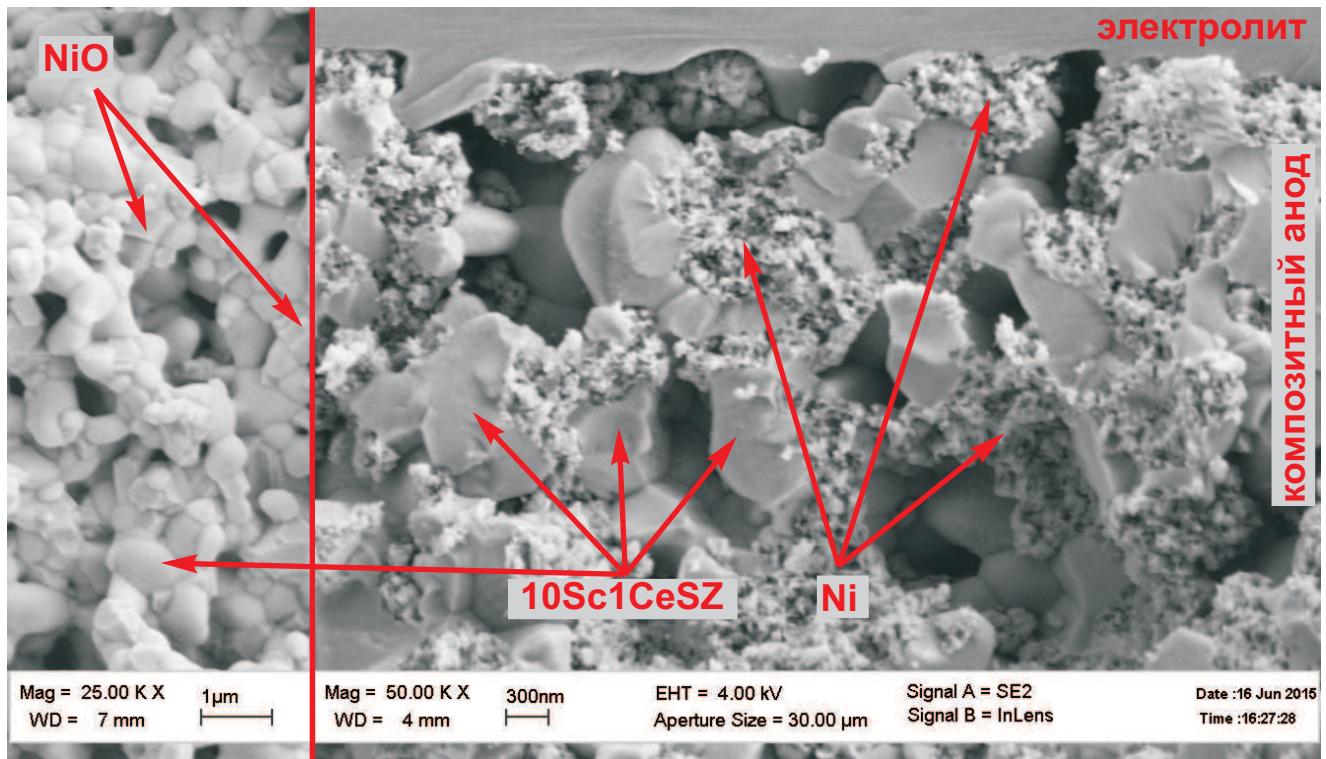


Рис. 5.15: Порошок $\text{NiO}+10\text{Sc1CeSZ}$ до восстановления (слева) и композиционный анод после восстановления (справа)

Глава 6

Выводы

1. В ходе работы была создана принципиально новая исследовательская установка для комбинированного *in-situ* исследования токогенерирующих реакций в электродах ТОТЭ, позволяющая проводить измерения как традиционными электрохимическими методами (измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, анализ годографов импедансных спектров), так и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Было написано программное обеспечение, позволяющее проводить измерения, а также первично обрабатывать их результаты.
2. Для проведения исследований была отработана технология изготовления образцов специальной геометрии на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран твердого электролита. Прозрачные мембранны позволяют получать спектры комбинационного рассеяния света непосредственно из области, в которой происходят электрохимические реакции, - на границе анодного электрода и мембранны твердого электролита.
3. С использованием новой исследовательской установки и образцов специальной формы были проведены исследования кинетики окислительно-восстановительных реакций в анодном электроде ТОТЭ в условиях анодной камеры при различных рабочих температурах элемента.

Публикации и доклады

По результатам работы была опубликована статья

- D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, V.V. Kveder «Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by *in-situ* Raman Spectroscopy», *ECS Transactions*, accepted (2015)

Сделаны доклады на научных конференциях

- Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton, Sergey Bredikhin, Vitaly Kveder «Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes By *In-Situ* Raman Spectroscopy», *ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV*, (2015)

- Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартона, С.И. Бредихин «In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод-электролит ТОТЭ», *Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе"*, (2015)

Литература

1. Hans-Heinrich Möbius, On the history of solid electrolyte fuel cells, *Solid State Electrochem*, 1: 2-16, 1997
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела, Том 2* — СПб.: Изд-во С.-Петер. ун-та, 2010
3. В.Г. Заводинский, О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония, *Физика твердого тела*, 46-3, 2004
4. S.C Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, 135:305-313, 2000
5. Агарков Д.А. Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции — Магистерская диссертация, Черноголовка, 2013
6. Wolfgang G. Bessler, Marcel Vogler, Heike Störmer, Dagmar Gerthsen, Annika Utz, André Weberd and Ellen Ivers-Tiffée, Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells
7. S. B. Adler and W. G. Bessler, *Elementary kinetic modeling of SOFCelectrode reactions*, в *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications*, Chichester, UK, vol. 5, pp. 441–462, 2009,
8. Sum, O. S. N.; Djurado, E.; Pagnier, T.; Rosman, N.; Roux, C.; Siebert, E; Raman investigation of the O₂, Pt/YSZ electrode under polarization. *Solid State Ionics*, 176, 2599, 2005
9. Michael B. Pomfret, Jeffrey C. Owirutsky, and Robert A. Walker, High-Temperature Raman Spectroscopy of Solid Oxide Fuel Cell Materials and Processes, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 110, 17305, 2006
10. M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osilko, V.A. Panov, O.E. Porodnikov, M.A. Vishnyakova and Yu.K. Voron'ko, V.V. Voronov, Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties, *Journal of Crystal Growth*, 275, 2005
11. WinX32 Automation 3.X for Visual Basic, Princeton Instruments, 2004