

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

Цыбров Федор Михайлович

Исследование токогенерирующих реакций в композиционных
анодах твердооксидных топливных элементов методом
спектроскопии комбинационного рассеяния света

Выпускная квалификационная работа
на соискание степени магистра

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

Рецензент:
к.ф.-м.н Матвеев Д.В.

Черноголовка 2017

Оглавление

1	Обзор литературы	2
1.1	Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)	2
1.1.1	Принцип работы ТОТЭ	2
1.1.2	Материалы, применяемые в элементах ТОТЭ, и требования к ним	3
1.1.3	Различные типы ТОТЭ	4
1.2	Механизм окисления водорода на композитном аноде ТОТЭ	5
1.3	Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод изучения ТОТЭ	7
1.4	Цель работы и поставленные задачи	8
2	Образцы и Экспериментальная установка	9
2.1	Образцы	9
2.2	Описание установки	11
3	Экспериментальные данные и их обработка	14
3.1	Описание эксперимента	14
3.2	Выделение линий GDC из спектра	15
3.3	Спектры без тока	16
3.4	Вычисление хим. потенциала и зависимость спектров от хим. потенциала	17
3.5	Проверка уравнения Нернста	19
3.6	Спектры с токами	19
3.7	Анодное перенапряжение	20
3.8	Уравнение Тафеля	21
4	Выводы	23

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

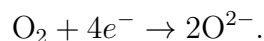
Топливные элементы — электрохимические устройства, осуществляющие прямое превращение химической энергии топлива и окислителя в электрическую. Для работы топливного элемента необходим непрерывный поток топлива (восстановителя) и окислителя извне. В виду прямого превращения энергии топливные элементы характеризуются 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. **Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ, Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)** в качестве электролита используют керамический твердый электролит, который при высоких температурах ($600 \div 1000^\circ\text{C}$) ведёт себя как ионный проводник [1]. Основные преимущества ТОТЭ в качестве источника электрической энергии — перед другими типами топливных элементов — использование дешёвых оксидных материалов для электродов, отсутствие в топливном элементе жидкостей, возможность использования различных видов топлива, не ограничиваясь водородом [2].

1.1.1 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 материал с высокой ионной и низкой электронной проводимостями. 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):

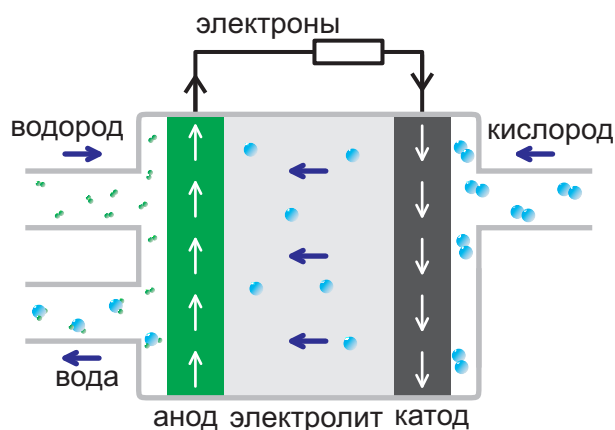
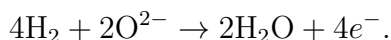


Рис. 1.1: Схема ТОТЭ



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

Одним из ключевых аспектов ТОТЭ является высокая рабочая температура. С одной стороны, это приводит к техническим сложностям при проектировании, производстве, эксплуатации ТОТЭ, с другой стороны, высокая температура приводит к генерированию тепла, которое можно использовать по прямому назначению, или в для запуска тепловой машины (например, газовой турбины), что повышает эффективность энергоустановки.

1.1.2 Материалы, применяемые в элементах ТОТЭ, и требования к ним

Рассмотрим, какие материалы используются в ТОТЭ для электролитов и электродов. Так же обратим внимание, какие требования на них налагаются и почему.

Электролит — незаменимая часть топливного элемента, обеспечивающая транспорт ионов кислорода от катода к аноду и разделяющая два газовых объёма: топливный и окислительный. Движущей силой перемещения ионов через электролит является градиент химического потенциала. Идеальный электролит должен обладать набором следующих характеристик. Во-первых, электролит должен быть химически стабильным в условиях восстановительной и окислительной атмосферы одновременно, причём, в широком диапазоне рабочих температур. Во-вторых, обладать подходящими коэффициентом теплового расширения и механической прочностью. В-третьих, высокая ионная проводимость для снижения омических потерь и отсутствие электронной проводимости для избежания утечек тока. В-четвертых, обладать высокой газовой плотностью.

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 обра-

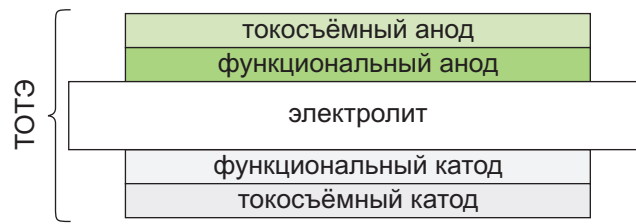


Рис. 1.2: Структура ТОТЭ по слоям

зом, материал анода — кермет, гетерогенная композиция металла и керамики. Такие аноды получили название композитных [3].

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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (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).

1.1.3 Различные типы ТОТЭ

Твердооксидные топливные элементы можно классифицировать по геометрии, то есть, по принципиальному расположению структурных элементов в пространстве.

Существует несколько геометрий элемента ТОТЭ. Две основные из них — трубчатая и планарная [4]. В трубчатой геометрии (рис. 1.3) один электрод оказывается на внутренней поверхности трубки, а другой — на внешней. Достоинствами трубчатой геометрии являются отсутствие большого количества герметизирующих швов, меньшие механические напряжения в процессе работы при нагревании. В планарной геометрии (рис. 1.4) 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.

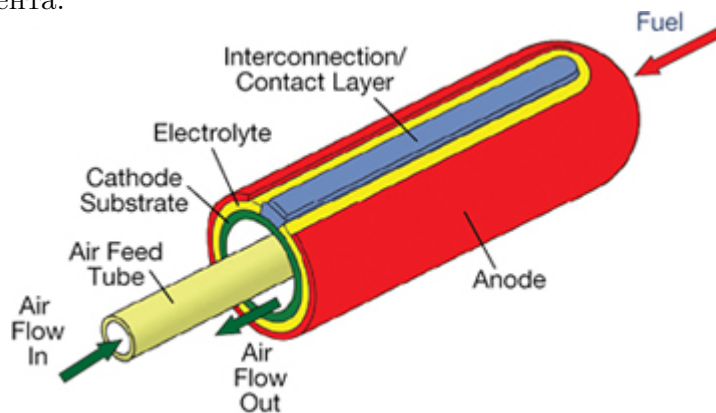


Рис. 1.3: ТОТЭ трубчатой конструкции

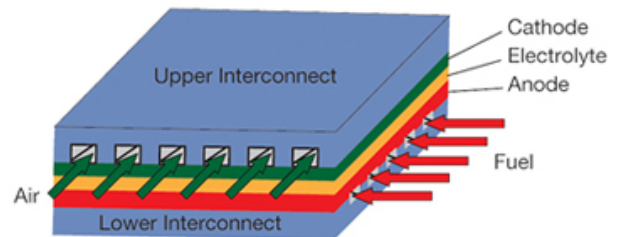


Рис. 1.4: ТОТЭ планарной конструкции

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

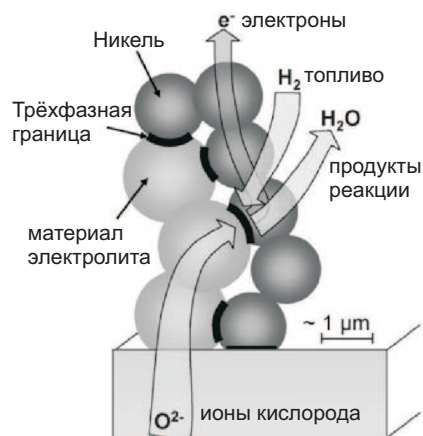


Рис. 1.5: Структура композиционного анода и области трёхфазной границы

- 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 трехфазную 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 1.5.

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 [5]. 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

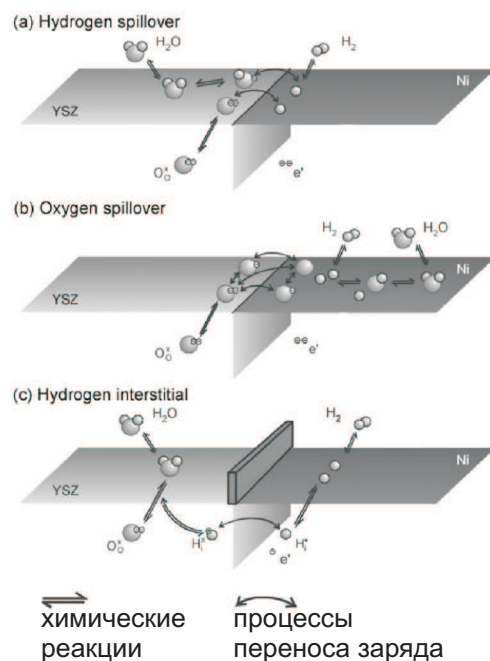


Рис. 1.6: Три основных механизма протекания реакции

(электролитному материалу) и одновременно с этим электроны, отделившиеся от атомов водорода, перемещаются в сторону никеля (рис. 1.6a). 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. 1.6b). 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. 1.6c).

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 [6].

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 решетки. 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 фонона, 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 заселенности 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 [7]. Исследования также были проведены и для анода: была исследована кинетика окисления и восстановления никеля [8].

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 $600 - 900^{\circ}\text{C}$. При таких температурах интенсивность излучения абсолютно черного тела становится выше, чем исследуемый сигнал, и необходимо принимать специальные меры, для учёта данного явления.

1.4 Цель работы и поставленные задачи

Цель работы

Исследование механизма протекания токогенерирующих реакций на границе анод-электролит ТОТЭ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Поставленные задачи

В данной работе поставлены следующие задачи:

1. Разработать методику, совмещающую электрохимические методы исследования и *in-situ* спектроскопию комбинационного рассеяния света ;
2. Отработать методику приготовления образцов для исследования токогенерирующих реакций на границе анод-электролит ТОТЭ;
3. Исследовать влияние состава атмосферы на спектры КРС границы анод-электролит;
4. Исследовать влияние токовой нагрузки на спектры КРС границы анод-электролит при разных составах анодной атмосферы.

Глава 2

Образцы и Экспериментальная установка

2.1 Образцы

Общая информация и методика изготовления

В этом разделе представлено описание образцов. Образцы представляют собой модельный ТОТЭ, с геометрией, позволяющие получать спектр с границы «анод-электролит».

Данная геометрия использует прозрачный в оптическом диапазоне монокристаллическую мембрану электролита, и отверстия в катоде (рис. 2.1). Далее описаны структурные элементы образца **s2016-12-16s3**, в том порядке, в каком они появляются при изготовлении.

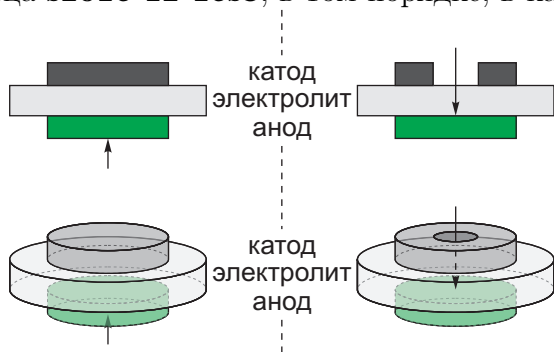


Рис. 2.1: Геометрия образца

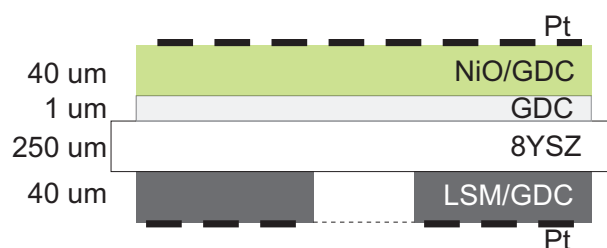


Рис. 2.2: Схема слоёв образца

Электролит

В качестве электролита используется монокристаллический диск 8YSZ диаметром 21 мм и толщиной 500 μm . 8YSZ — оксид циркония (IV) ZrO_2 стабилизированный добавлением 8% оксида иттрия (III) Y_2O_3 . Монокристалл был выращен в Институте Общей Физики (ИОФ РАН) при помощи метода индукционного (высокочастотного) плавления в холодном контейнере. Подробнее о методе указано в [9]. Монокристалл распиливается на диски, которые затем шлифуются до нужной толщины и полируются.

Спектр пропускания мембраны, аналогичной данной и полученной таким же методом, но состоящей из 10Sc1YSZ приведён на рис. 2.3.

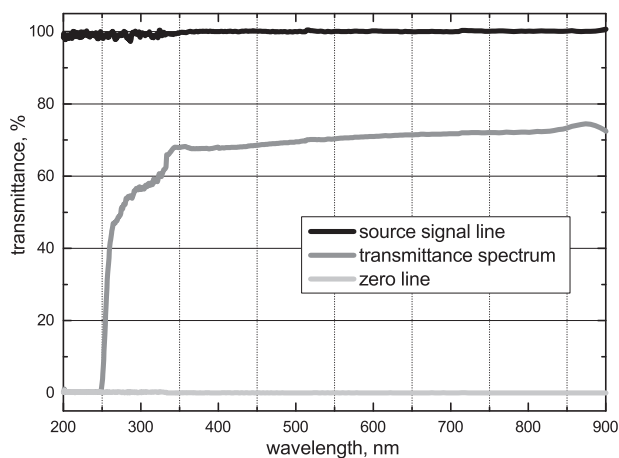


Рис. 2.3: Пропускание мембраны электролита в видимом диапазоне спектра, аналогичной используемой

Анод

Анод образцов состоит из двух слоёв: тонкого слоя GDC и собственно функционального анода NiO/GDC (рис. 2.2).

Тонкий слой GDC является слоем, спектр которого наблюдается в ходе измерений. Слой состоит из оксида церия (IV) CeO_2 допированного оксидом гадолиния Gd_2O_3 . В качестве исходного порошка используется GDC10-TC (FuelCellMaterials), химическая формула которого $\text{Gd}_{0.10}\text{Ce}_{0.90}\text{O}_{1.95}$. Порошок спекается при температуре 700°C , смешивается с органическим связующим Heraeus V006A в соотношении 1:1 по массе. Полученная паста наносится методом трафаретной печати и высушивается при температуре 130°C для нанесения следующего слоя.

Слой функционального анода NiO/GDC является слоем, на котором протекает реакция окисления топлива. Слой получен из порошков оксида никеля (II) NiO и GDC10-TC обожженных при температуре 700°C . После этого порошки смешиваются в пропорции 1:1 по массе. Полученная смесь смешивается с органическим связующим Heraeus V006A в соотношении 1:0.4 по массе. Полученная паста наносится методом трафаретной печати.

В дальнейшем слои спекаются вместе в печи при температуре 1300°C на протяжении 2 часов. В процессе работы, при нахождении анода в восстановительной атмосфере водорода, оксид никеля восстанавливается до никеля.

Катод

Катод состоит из одного функционального слоя LSM/GDC, на котором протекает реакция восстановления кислорода. Порошок GDC10-TC (FuelCellMaterials) смешивается с порошком LSM в соотношении 1:1 по массе. Затем, к полученной смеси добавляется 15% (по массе) сажи (технического углерода), которая является порообразователем. На следующем этапе однородная смесь порошков добавляется к органическому связующему Heraeus V006A. Паста наносится методом трафаретной печати на противоположную аноду сторону электролита. Для нанесения используется трафарет с отверстиями. Слой спекается при температуре 1100°C в течении 2 часов. Полученный катод (с уже нанесённым токосъёмным слоем) показан на рис. 2.4.



Рис. 2.4: Фотография образца со стороны катода

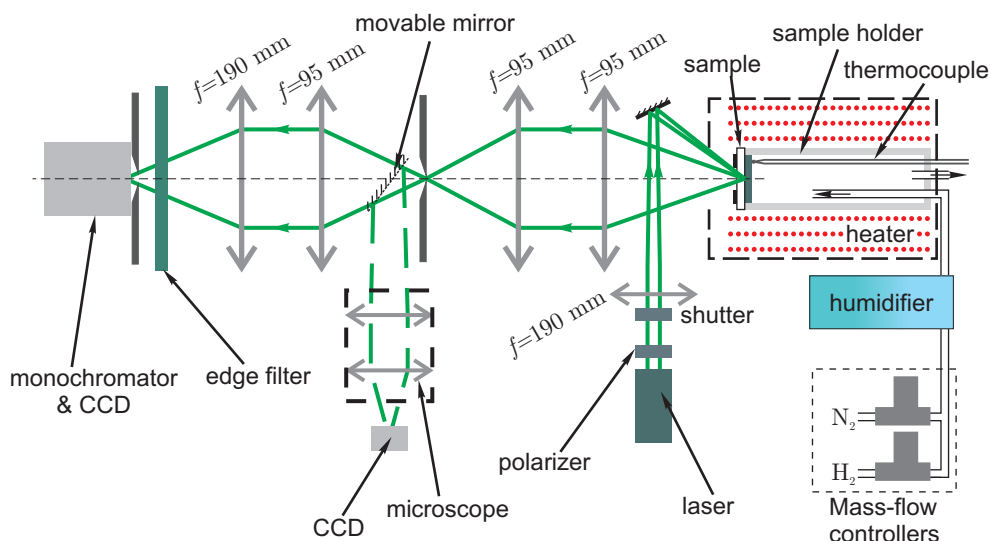


Рис. 2.5: Общая схема установки

Токосъёмный слой и контактные провода

На каждый электрод после спекания методом трафаретной печати наносится платиновая паста Heraeus CL11-5100, которая спекается 3 часа при температуре 950°C. Этот слой является контактом между функциональным слоем электрода и проводами. Слой выполнен в виде сетки, чтобы обеспечить прохождение газов к электродам.

С каждой стороны керамическим клеем Aron Ceramic E к образцу приклеивается платиновая проволока толщиной 0.2 ÷ 0.3 мм. Для надежного контакта на приклеенную проволоку и токосъёмный слой наносится небольшое количество платиновой пасты, которая затем высушивается.

2.2 Описание установки

Общий обзор

Общая схема установки для *in-situ* исследования окислительно-восстановительных реакций в ТОТЭ с помощью комбинационного рассеяния света показана на рис. 2.5. Всю установку можно разделить на несколько структурных элементов: оптическая система; печь и держатель образца; система подачи газов; часть электрохимических измерений.

Оптические измерения

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 длиной 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 управляется 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 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 длиной волны большей чем длина волны лазера, и не пропускает свет с длиной волны лазера и меньшей.

Монохроматор модели МДР-12 (ЛОМО) имеет на входе вертикальную (перпендикулярную плоскости рис. 2.5) щель регулируемой ширины. Дисперсия света в монохроматоре осуществляется за счёт отражательной дифракционной решетки. Камера Princeton Instruments закреплена на выходе монохроматора и имеет квадратную ПЗС-матрицу разрешением 1340×100 пикселей. Сторона длиной 100 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 1340 точек. Камера через контроллер подключается к компьютеру, тем же контроллером управляется 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.

Система подачи топлива и электрохимические измерения

Система подачи газов подводит газы из газовых баллонов и управляет потоком газов, с помощью контроллеров (mass flow controller). В данной работе использовались водород и азот. После контроллеров до попадания в топливную камеру имеется возможность пропускать газ через воду, тем самым увлажнять газ. Вода поддерживается при комнатной температуре, тем самым после увлажнителя в газовой смеси содержание воды является насыщенным паром.

Часть электрохимических измерений позволяет задавать и измерять ток и напряжение

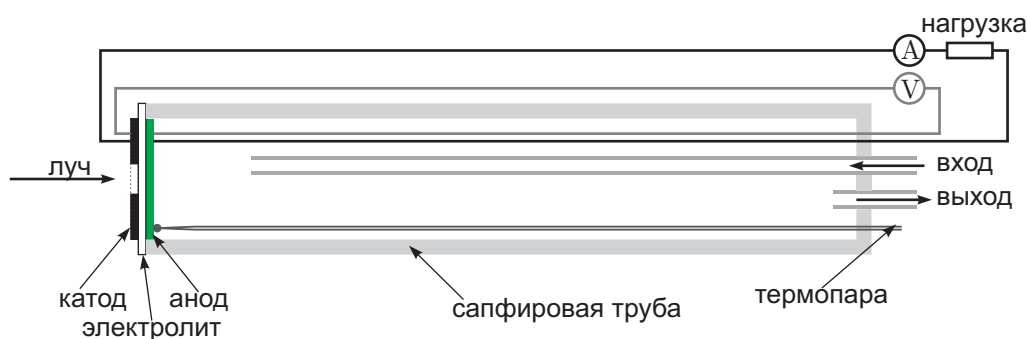


Рис. 2.6: Схема держателя образца и подключения образца

на элементе, проводить измерения вольт-амперных характеристик, зависимость импеданса от частоты. Элемент подключен к схеме измерений по четырёхточечной схеме. Для измерений используется потенциостат-гальваностат Solartron 1287.

Держатель образца и закрепление 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 печь имеет цилиндрический 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.

Держатель образца (рис. 2.6) 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 клеем 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.

Глава 3

Экспериментальные данные и их обработка

3.1 Описание эксперимента

После того, как образец приклеен к держателю образца, топливная камера проверяется на герметичность. Если течей нет, образец нагревается в печи до температуры 950°C , при которой происходит стеклование клея. В данный момент анод находится в контакте с воздухом, поэтому, анод находится в окисленном состоянии. Затем устанавливается рабочая температура, после этого снимается спектр анода в окисленном состоянии.

В топливную камеру подаётся смесь водорода с азотом, происходит восстановление оксида никеля NiO в композитном аноде до никеля Ni . Кроме того, восстанавливается GDC, происходит увеличение количества кислородных вакансий в кристаллической решетке GDC.

После помещения анода в восстановительную атмосферу, на элементе появляется ЭДС. Если замкнуть цепь, то через элемент потечёт ток. В дальнейшем были сняты спектры с границы GDC-электролит для разных значений тока и для разных по составу газов на входе в анодную камеру. Были использованы несколько составов, они приведены в таблице:

N_2 , mln/min	H_2 , mln/min	H_2O	H_2 , $\mu\text{моль/с}$	H_2O , $\mu\text{моль/с}$
100	10	есть	7.5	2.5
100	20	есть	14.9	2.7
100	100	есть	74.5	4.5

Для данных составов атмосфер на рис. 3.1 приведены вольт-амперные характеристики.

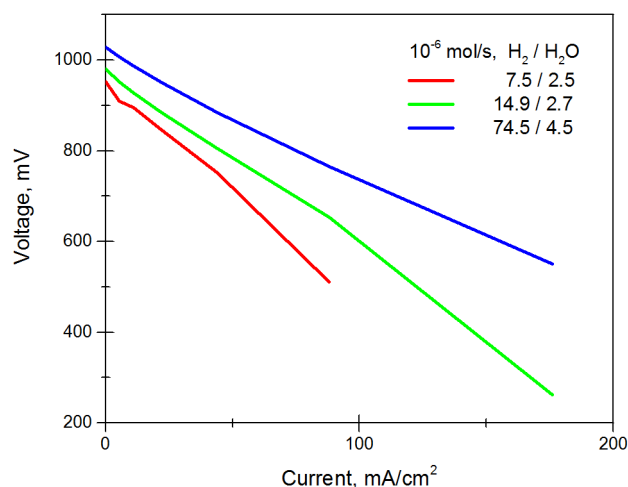


Рис. 3.1: Вольт-амперные характеристики. Числа в легенде показывают поток водорода, так же указано наличие или отсутствие увлажнения

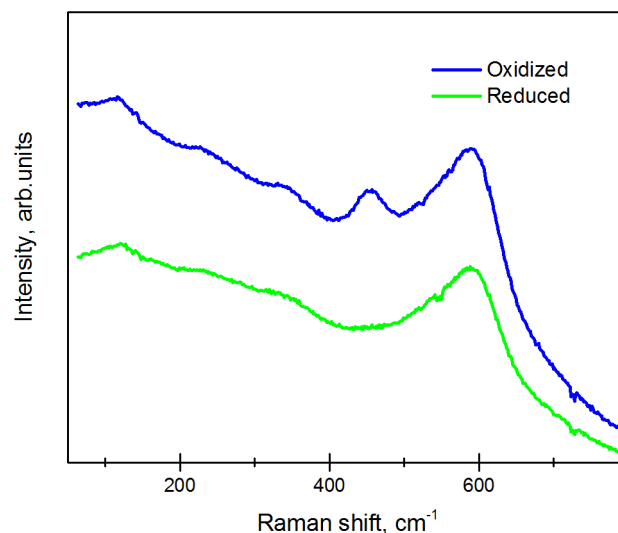


Рис. 3.2: Спектр окисленного и восстановленного образца

3.2 Выделение линий GDC из спектра

На рис. 3.2 представлен спектр, полученный для образца **s2016-12-16s3** в окисленном и в восстановленном состоянии. Вклад в этот спектр вносят две основные составляющие: слой электролита 8YSZ и первый слой анода GDC. Необходимо наблюдать за изменениями происходящими в аноде, поэтому, требуется выделить из спектра составляющую, отвечающую только за GDC. Заметим, что структурные изменения заметны для спектра в области около 460 cm^{-1} .

Спектр оксида церия CeO_2 допированного редкоземельными элементами представляет собой пик, максимум которого находится в точке $\approx 465 \text{ cm}^{-1}$. При увеличении количества гадолиния рядом с основным пиком наблюдается слабый пик в области больших длин волн, а основной пик смещается в сторону меньших значений Raman Shift [12]. В нашем случае содержание гадолиния таково, что GDC отвечает только один пик.

Спектр 8YSZ имеет в своем составе не только отдельные пики, но и довольно широкие области. При этом, при помещении 8YSZ в восстановительную атмосферу не происходит структурных изменений, происходят лишь количественные изменения [10]. В области, около точки $\approx 465 \text{ cm}^{-1}$ (линия GDC) в спектре 8YSZ отсутствуют сильные неровности, поэтому, можно предложить метод, который позволяет из общего спектра выделить пик, отвечающий GDC.

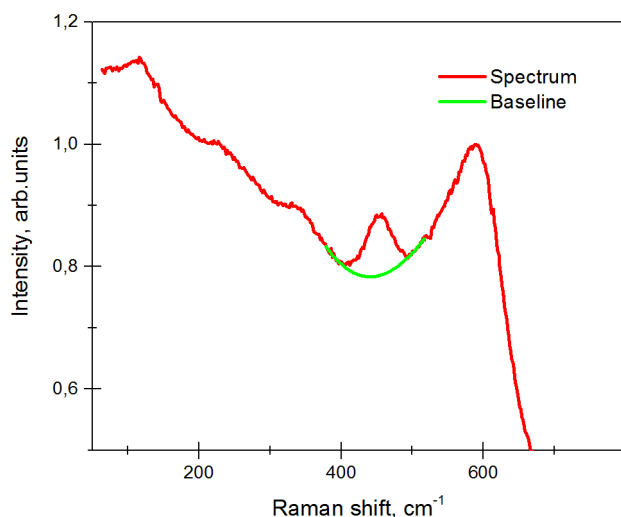


Рис. 3.3: Отнормированный спектр окисленного образца. Схема выделения пика GDC.

Суть метода показана на рис. 3.3 и заключается в следующем. Во первых, спектр нормируется на пик 8YSZ, который находится в точке 590 см^{-1} . Во-вторых, предполагается, что в областях $379 \div 397\text{ см}^{-1}$ и $501 \div 517\text{ см}^{-1}$ спектр отвечает только 8YSZ, и в области $379 \div 517\text{ см}^{-1}$ его можно аппроксимировать полиномом третьей степени. Таким образом полученная линия отвечает спектру 8YSZ, если бы не было вклада GDC в спектр. Вычитая из реального спектра интерполированный спектр 8YSZ («baseline»), получаем пик, отвечающий только за GDC (рис. 3.4).

После для полученных пиков GDC находим площадь под пиком (Peak Area).

Вся данная обработка спектров выполняется в Wolfram Mathematica. Для построения baseline используется стандартная функция Fit.

3.3 Спектры без тока

На рис. 3.5 приведены спектры, полученные в условиях отсутствия тока, но при разном составе подаваемых на вход анодной камеры газов. С этими спектрами была проделана процедура, описанная выше. На рис. 3.6 показаны отнормированные на линию 8YSZ спектры, а на рис. 3.7 показаны выделенные пики GDC. Можно заметить, что при увеличении соотношения водород-вода происходит уменьшение пика GDC, что свидетельствует об увеличении количества кислородных вакансий в решетке GDC. Это связано с изменением парциального давления кислорода в анодной камере и, соответственно, с изменением химического потенциала кислорода в GDC.

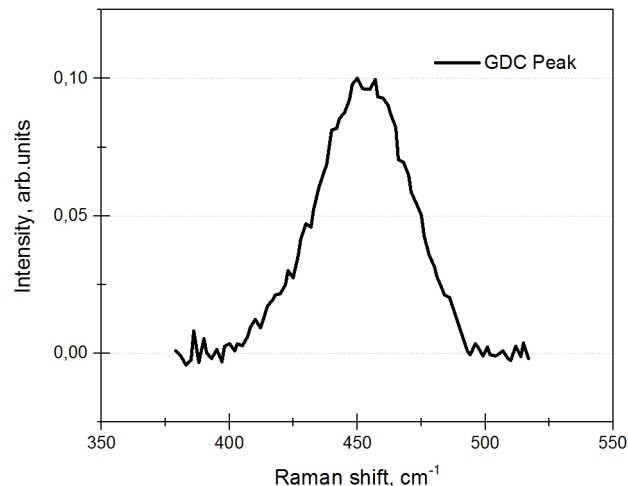


Рис. 3.4: Пик GDC

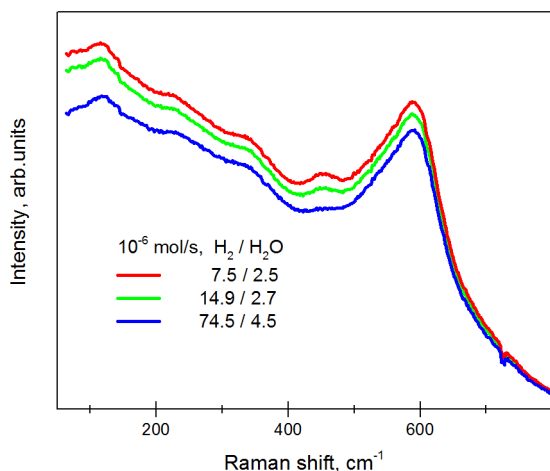


Рис. 3.5: Спектры для нулевого тока и разных атмосфер

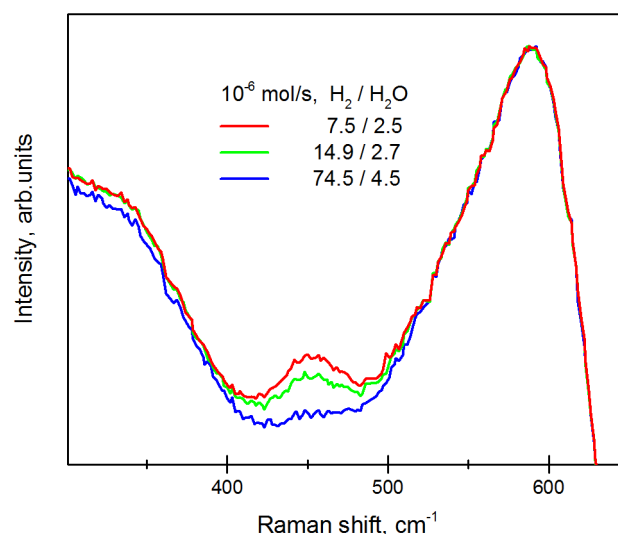


Рис. 3.6: Отнормированные спектры для нулевого тока и разных атмосфер

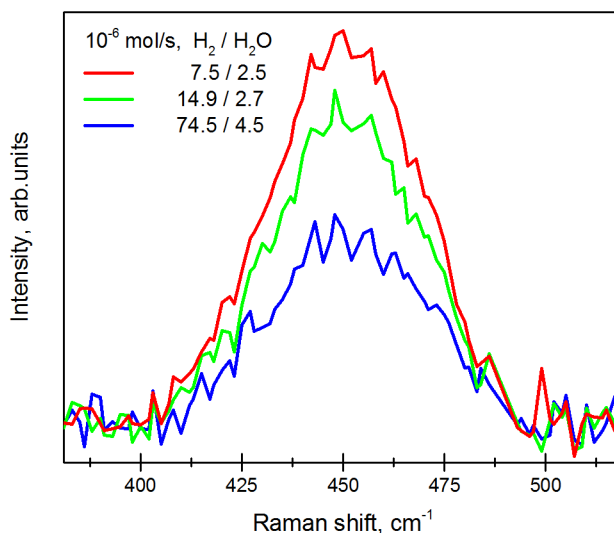


Рис. 3.7: Выделенные пики GDC нулевого тока и разных атмосфер

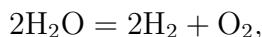
3.4 Вычисление хим. потенциала и зависимость спектров от хим. потенциала

На вход в анодную камеру поступает смесь водорода, азота и паров воды, так как смесь водорода и азота пробулькивает через воду. Содержание паров воды определяется давлением насыщенных паров при температуре комнаты $T = 24^\circ\text{C}$. Парциальное давление водорода и азота в сумме с парами воды равно атмосферному давлению $p_{\text{атм}}$, парциальное давление водорода (азота) пропорционально потоку водорода (азота). Находим эти давления как

$$p(\text{H}_2) = \frac{H_2}{H_2 + N_2} \cdot (p_{\text{атм}} - p_{\text{H}_2\text{O}}),$$

где в качестве обозначений химических веществ подразумеваются их потоки.

После попадания в топливную камеру, которая находится при температуре 850°C, протекает химическая реакция



и устанавливается новое химическое равновесие.

Термодинамическая константа равновесия данной реакции вычисляется как

$$K = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{O}_2}} \approx \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}},$$

где f_X фугитивность вещества X, мы предполагаем, что фугитивность в нашем случае равна давлению p_X . Заметим, что все величины в данном равенстве на самом деле безразмерные: например, для того, чтобы сделать давление безразмерным, его необходимо разделить на 1 атм = 101325 Па. Далее везде считаем **давления безразмерными** и приведёнными к 1 атм, если не указано иного.

Термодинамическая константа равновесия данной реакции определяется следующей зависимостью

$$\log_{10} K = \frac{24830}{T} - 3.13 \log_{10} T + 0.3 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0.09 \cdot 10^5}{T} + 4.39,$$

в данной формуле температура в Кельвинах, термодинамическая константа равновесия — безразмерная величина [11].

Конечные давления связаны с начальными следующим образом

$$\frac{1}{2} p_{\text{O}_2} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{0,\text{H}_2} - p_{\text{H}_2}.$$

Решая уравнение

$$\frac{(p_{0,\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{O}_2}/2)^2}{(p_{0,\text{H}_2} - p_{\text{O}_2}/2)^2 p_{\text{O}_2}} = K$$

находим давление кислорода. Для решения уравнения используем Wolfram Mathematica. Хим. потенциал μ есть

$$\mu = \ln p_{\text{O}_2}.$$

Найденные значения представлены в таблице:

N ₂ , mln/min	H ₂ , mln/min	H ₂ O	p_{N_2} , кПа	p_{H_2} , кПа	$p_{\text{H}_2\text{O}}$, кПа	$\log_{10} p_{\text{O}_2}$
100	100	есть	49.2	49.2	2.99	-19.73
100	20	есть	82.0	16.4	2.99	-18.77
100	10	есть	89.4	8.94	2.99	-18.25

На рис. 3.8 — зависимость площади пика (Peak Area) от хим. потенциала. Данные зависимости можно использовать в качестве калибровочных зависимостей, то есть, по параметрам, полученным из спектров, находить хим. потенциал GDC слоя.

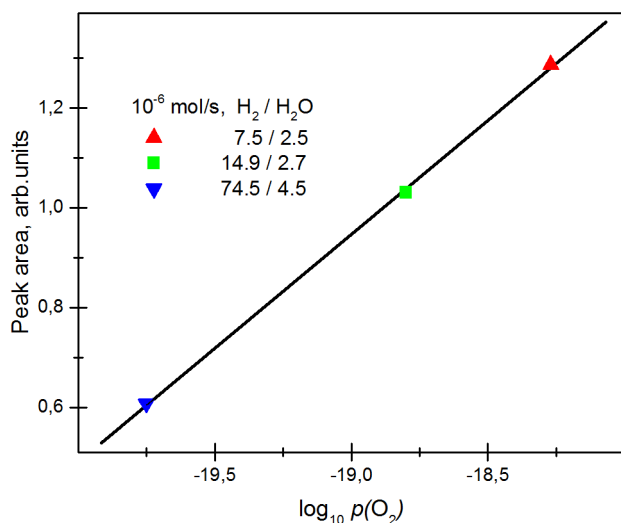


Рис. 3.8: Зависимость площади пика GDC от $\log_{10} p(O_2)$

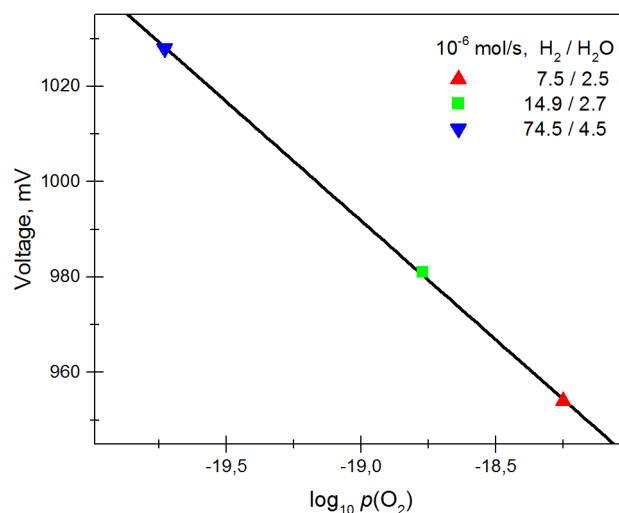


Рис. 3.9: Зависимость напряжения от $\log_{10} p(O_2)$

3.5 Проверка уравнения Нернста

Для напряжения открытой цепи топливного элемента должно выполняться уравнение Нернста [13]

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{O_2, \text{cathode}}}{p_{O_2, \text{anode}}},$$

где $R = 8.31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, $T = 850^\circ\text{C}$ — рабочая температура, $n = 4$ — количество электронов, участвующее в окислительно-восстановительной реакции, $F = 96485$ Кл/моль — постоянная Фарадея.

Видно, что зависимость напряжения открытой цепи должна линейно зависеть от логарифма концентрации кислорода в области анода. Для прямой в координатах $Voltage, mV(\log_{10}(p_{O_2}))$ вычисленный теоретически коэффициент наклона прямой должен быть равен $k_{th} = -55.7 mV$.

На рис. 3.9 приведён график этой зависимости, построенный по экспериментальным данным. Полученное из графика значение коэффициента наклона $k_{exp} = -50 mV$, что неплохо согласуется с теоретическим значением.

3.6 Спектры с токами

Для каждого газового состава была получена зависимость спектров от силы тока (рис. 3.10, пример для одного из составов газов). Далее спектры были отнормированы по пику 8YSZ (рис. 3.11) и выделена отдельно линия GDC (рис. 3.12). Площадь пика для каждого газового состава показана на рис. 3.13).

Используя эту зависимость и калибровочную прямую (рис. 3.8), можно найти для каждого значения тока и состава смеси чему равно значение хим. потенциала кислорода в GDC.

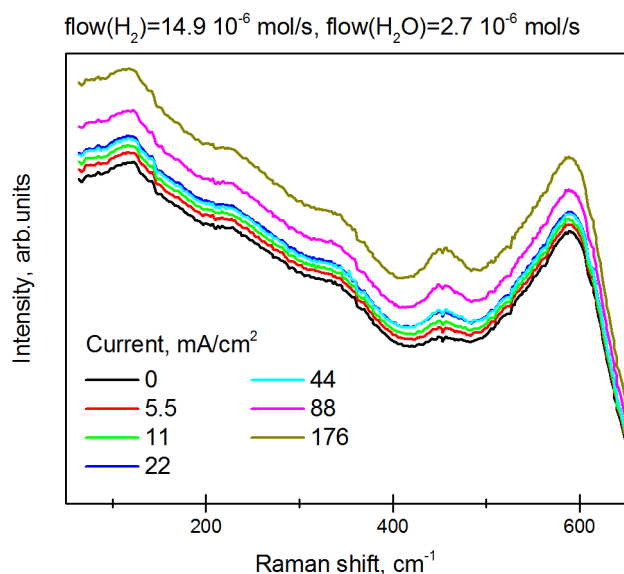


Рис. 3.10: Спектры для разных токов при атмосфере H₂ = 100 ml/min и отсутствии воды

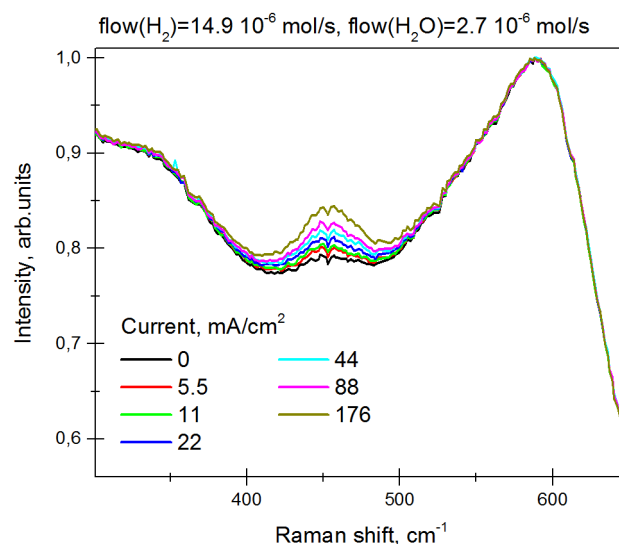


Рис. 3.11: Отнормированные спектры для разных токов при атмосфере H₂ = 100 ml/min и отсутствии воды

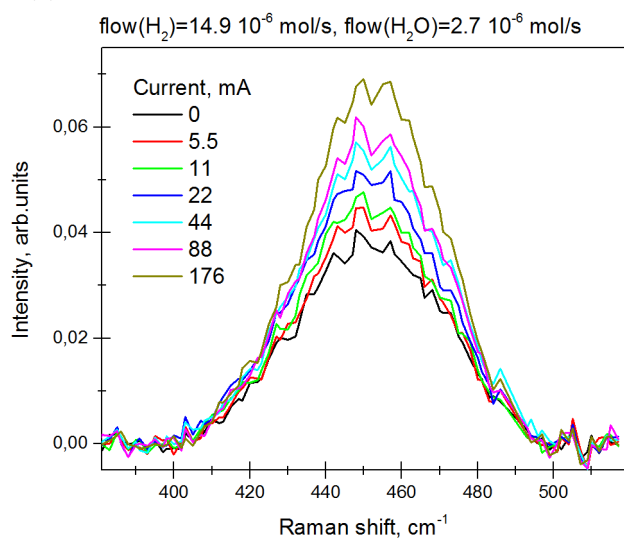


Рис. 3.12: Линии GDC для разных токов при атмосфере H₂ = 100 ml/min и отсутствии воды

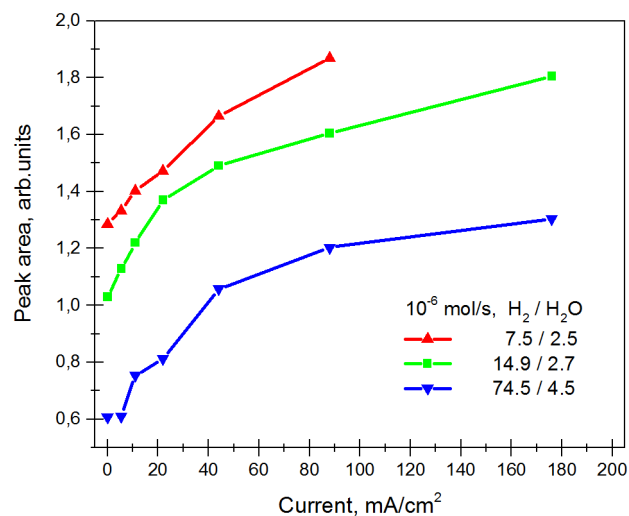


Рис. 3.13: Зависимость максимума линии от тока для разных атмосфер

3.7 Анодное перенапряжение

Используя измерения, проведённые без тока, мы получили, что зависимости площади пика от хим. потенциала (рис. 3.8) и напряжения открытой цепи от хим. потенциала (рис. 3.9) линейны. Отсюда логично предположить, что и пара величин площадь пика-напряжение открытой цепи тоже связаны линейной зависимостью. Проверив это предположение, получаем линейный график (рис. 3.14).

Используя этот график, и полученные величины площади пика (рис. 3.13) найдём эффективное напряжение, на элементе для каждого конкретного значения состава топливной смеси и для каждого конкретного значения тока.

Для каждого конкретного состава топливной смеси можно вычислить разницу напряжения открытой цепи и этого эффективного напряжения. Полученная величина есть **анодное перенапряжение**, её зависимости от силы тока для разных составов топливной смеси показана на рис. 3.15.

Заметим, что зависимости перенапряжение на элементе от силы тока не зависят от внешних условий, а именно, от состава топливной смеси.

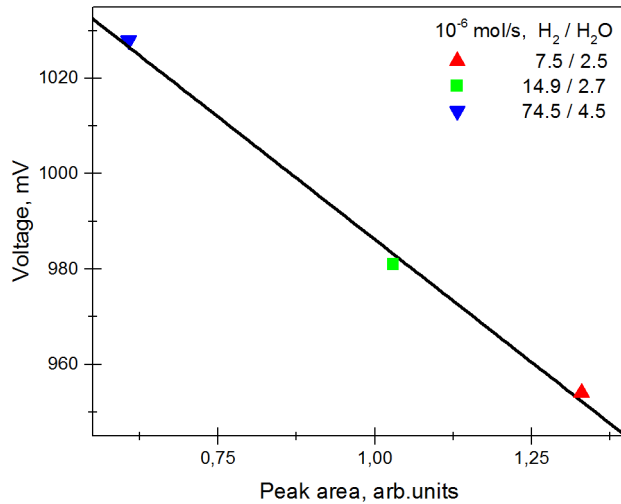


Рис. 3.14: Зависимость напряжения на элементе от площади пика GDC

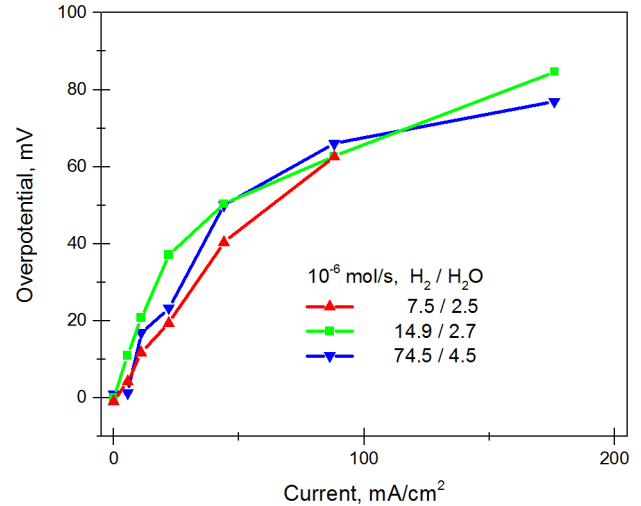


Рис. 3.15: Зависимость концентрационного перенапряжения на аноде от тока при разных атмосферах

3.8 Уравнение Тафеля

Для того, чтобы подтвердить, что найденная величина является перенапряжением, проверим, что для неё выполняется уравнение Тафеля.

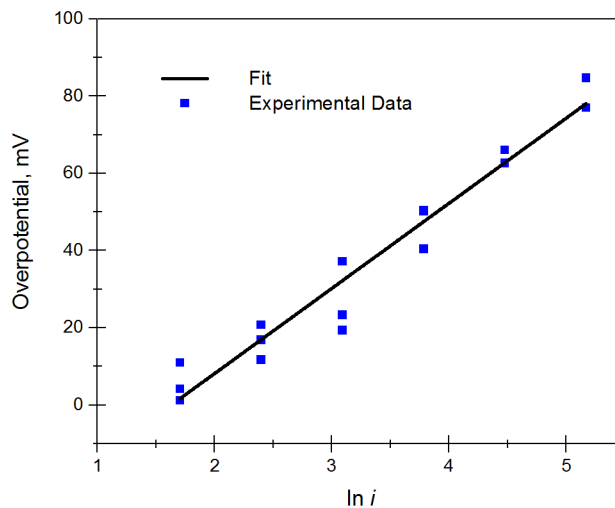


Рис. 3.16: Зависимость концентрационного перенапряжения на аноде от тока при разных атмосферах

Уравнение Тафеля описывает зависимость перенапряжения η на электроде от плотности

силы тока i :

$$\eta = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right),$$

где A — коэффициент Тафеля, i_0 — плотность обменного тока.

Линеаризуем полученные данные в соответствии с уравнением Тафеля (рис. 3.16). Получаем линейную зависимость с параметрами

$$A = 22 \text{ мВ}, \quad i_0 = 5.1 \text{ мА/см}^2.$$

Для полученных данных выполняется уравнение Тафеля. Вычисленное выше анодное перенапряжение не зависит от состава топливной смеси, и может быть линеаризовано в координатах $\eta(\log i)$ для всех топливных атмосфер. Появление данного перенапряжения можно связать с протеканием реакцией на трёхфазной границе.

Глава 4

Выводы

1. Исследовано влияние токовой нагрузки на спектры КРС границы анод-электролит при разных составах анодной атмосферы.
2. Отработана методика изготовления образцы для исследования токогенерирующих реакций на границе анод-электролит ТОТЭ. Используются образцы с композиционным анодом состава NiO-GDC и подслоем GDC между анодом и электролитической мембраной.
3. Исследовано влияние состава атмосферы и токовых нагрузок на спектры КРС границы анод-электролит. Получена зависимость перенапряжения на аноде. Показано, что данная зависимость не зависит от внешних параметров, таких, как газовый состав атмосферы. Кроме того, для данной зависимости выполняется уравнение Тафеля. Анодное перенапряжение можно связать с протеканием реакции на трёхфазной границе.
4. Получен способ измерения хим. потенциала кислорода в подслое GDC анода в рабочих условиях топливного элемента.

Публикации и доклады

По результатам работы сделан доклад на научной конференции

- Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton, Sergey Bredikhin, «*In-situ* Raman spectroscopy analysis of the interfaces between ceria containing SOFC anodes and zirconia electrolyte: effect of current variation», *21st International Conference on Solid State Ionics* (2017)

Литература

1. S.C. Singhal, K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, 2003
2. Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. *Ионика твердого тела, Том 2* — СПб.: Изд-во С.-Петер. ун-та, 2010
3. S.C Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, 135:305-313, 2000
4. Meng Ni, Tim S. Zhao, *Solid Oxide Fuel Cells: From Material to System Modeling*
5. 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
6. 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,
7. 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
8. Michael B. Pomfret, Jeffrey C. Owrutsky, 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
9. 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
10. B. C. Eigenbrodt, R. A. Walker, High temperature mapping of surface electrolyte oxide concentration in solid oxide fuel cells with vibrational Raman spectroscopy, *Anal. Methods*, 2011, 3, 1478
11. под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, *Краткий справочник физико-химических величин* — Л.: Химия, 1974
12. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, Raman and x-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *Journal of Applied Physics* 76, 2435 (1994)

13. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, Sh. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, 72 (2015) 141–337