

Содержание

1	Литературный обзор	3
1.1	Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и их принцип работы . . .	3
1.2	Материалы, используемые в ТОТЭ	4
1.2.1	Электролит	4
1.2.2	Анод	4
1.2.3	Катод	5
1.3	Классификация ТОТЭ	5
1.4	Спектроскопия комбинационного рассеяния света	6
1.5	Цели и поставленные задачи	8
2	Экспериментальная установка и образцы	9
2.1	Изготовление образцов	9
2.2	Микроструктура элемента в поперечном сечении	10
2.3	Экспериментальная установка	11
3	Экспериментальные данные	13
3.1	Описание эксперимента	13
3.2	Обработка спектров КРС	13
4	Заключение и выводы	19
	Список публикаций	20
	Список литературы	21

1 Литературный обзор

1.1 Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и их принцип работы

Твердооксидные топливные элементы - электрохимические устройства, которые преобразуют энергию протекающих в них химических реакций окисления топлива напрямую в электрическую и тепловую. Основными составляющими ТОТЭ являются твердый электролит, анод, катод и токосъемные контакты [1]. Протекание химических реакций обуславливается подведением топлива (например, водорода) к аноду и окислителя (кислорода) к катоду (Рис. 1). На катоде происходит реакция восстановления молекулярного кислорода из воздуха, в результате которой образуются ионы кислорода, которые затем диффундируют через электролит под действием градиента химического потенциала:



На аноде происходит процесс окисления топлива:



Электроны, образующиеся во время реакции, попадают на катод через внешнюю электрическую цепь при помощи токосъемных контактов. Общая реакция записывается следующим образом:

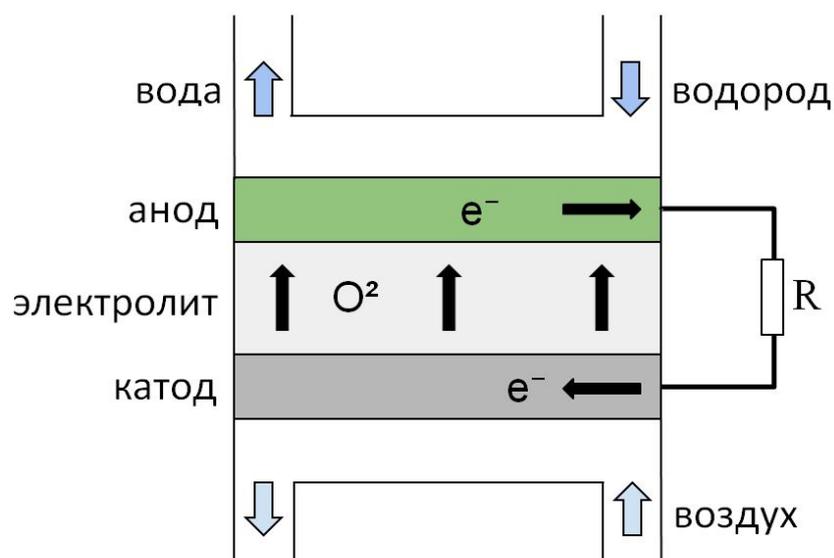


Рис. 1: Схема работы твердооксидного топливного элемента

Отличительной особенностью ТОТЭ является высокая рабочая температура (600-1000 °С). Это условие является необходимым в целях появления необходимой ионной проводимости твердого анионпроводящего электролита [2], но вызывает сложности в

подборе материалов и эксплуатации устройства. Положительным эффектом является возможность использовать различные виды топлива, такие как природный газ и водород разной степени очистки [3]. Стоит отметить, что за счет экзотермического характера реакции (3) ТЭ позволяет собирать дополнительную энергию, что повышает коэффициент полезного действия (КПД) ячейки.

1.2 Материалы, используемые в ТОТЭ

1.2.1 Электролит

Поскольку основной функцией электролита является транспорт ионов от катода к аноду и блокирование электронного переноса между ними, он должен обладать следующими свойствами: высокой ионной проводимостью, пренебрежимо малой электронной, а также высокой газовой плотностью для разделения газовых пространств топлива и окислителя [4]. Одним из материалов для изготовления электролитов является YSZ ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$). Допирование оксида циркония оксидом иттрия приводит к появлению кислородных вакансий и, следовательно, высокой кислород-ионной проводимости (0.16 См/см при 1000 °С) [5]. Также наблюдается стабилизация кубической фазы материала на всем диапазоне рабочих температур [6]. Отличительным преимуществом YSZ является стабильность в восстановительных условиях, в связи с чем он используется как основной материал электролита. К основным недостаткам можно отнести низкую проводимость при температурах ниже 800 °С и высокую реакционность со многими катодными материалами.

Еще одним электролитическим материалом является GDC ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$). Допированный оксид церия обладает высокой ионной проводимостью, низкой реакционной способностью по отношению к электродным материалам [7], а также является катализатором окисления CH_4 и CO. Однако, допированный CeO_2 проявляет низкую устойчивость по сравнению с YSZ в восстановительных условиях, а также при температурах выше 600 °С появляется значительная электронная проводимость в условиях пониженного давления кислорода, которая приводит к снижению рабочего потенциала [8]. В связи с этим GDC в основном используется в качестве тонкой прослойки между электродами и электролитом на основе YSZ. Она позволяет подавлять диффузию катионов и химические реакции между материалами, а также увеличивает зону электрохимической реакции.

1.2.2 Анод

В свою очередь, к анодным материалам предъявляются следующие требования [9]: высокая каталитическая активность к электродной реакции, химическая и термическая стабильность во всём интервале рабочих температур, высокая электронная и ионная проводимость, устойчивость к циклическим процессам окисления и восстановления, совместимый с электролитом коэффициент термического расширения (КТР),

пористость для увеличения протяженности трехфазной границы и доставки реагентов непосредственно в зону реакции. Обычно анодные материалы изготавливаются на основе металл-керамических композитов Ni/YSZ. В данном соединении никель отвечает за электронную проводимость, а материал электролита YSZ - за ионную составляющую проводимости и создание пористой структуры. Чаще всего анод изготавливается двух-слойным. Прилегающий к электролиту функциональный слой содержит больше YSZ и отвечает за протекание химических реакций. Второй слой содержит больше никеля и является токосъемным [10].

1.2.3 Катод

Требования к катодным материалам аналогичны анодным [11]. Стандартными катодными материалами являются композиты на основе LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) и LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3-\delta}$) с добавлением материала электролита. LSM обладает низкой ионной проводимостью, поэтому основные характеристики материала (сопротивление, скорость катодной реакции) определяются протяженностью трехфазной границы [12]. С другой стороны, он проявляет хорошую химическую стабильность к большому числу твердых электролитов, в связи с чем является основным материалом при изготовлении катодов [13]. LSC обладает как электронной, так и ионной проводимостью, вследствие чего реакция восстановления кислорода может происходить на поверхности материала. Критическими недостатками данного материала являются реакционная способность по отношению к диоксиду циркония и высокий КТР. Данные проблемы могут быть решены, например, использованием подслоя GDC [1]. Аналогично аноду, катод содержит функциональный и токосъемный слой.

1.3 Классификация ТОТЭ

Существует несколько классификаций ТОТЭ: по рабочим температурам, геометрии ячейки, поддерживающей основе. Рассмотрим последнюю подробнее. По виду поддерживающей основы ТОТЭ разделяются на следующие виды (Рис. 2):

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

На данный момент наиболее распространенными являются ТОТЭ с электролит - поддерживающей конструкцией. Мембранно-электродный блок (МЭБ) такой конструкции достаточно прост в изготовлении. Мембрана твёрдого электролита обеспечивает надёжную механическую поддержку, а нанесение электродных материалов возможно методами шелкографии или окрашивания. Однако стоит отметить главный недостаток

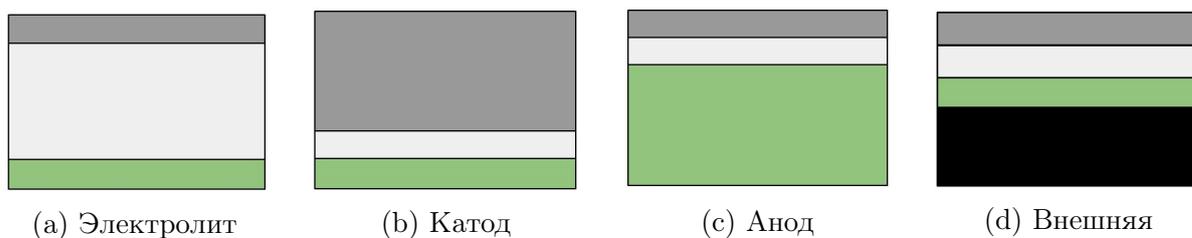


Рис. 2: Классификация ТОТЭ по виду поддерживающего элемента. Серым цветом показан катод, белым - электролит, зелёным - анод, черным - подложка.

такой конструкции - значительные омические потери при транспорте ионов через достаточно толстую мембрану, которые составляют около половины от общих потерь [1]. Сократить их можно путем уменьшения толщины электролита, но в этом случае он перестает выполнять функцию поддержки.

Другой разновидностью ТОТЭ являются элементы с несущим анодом. В данной конструкции основная механическая нагрузка ложится на достаточно толстую (0.25-2 мм) подложку из кермета - смеси оксида никеля с анионпроводящей добавкой. Анионный проводник в этом случае может наноситься достаточно сложными методами, например, магнетронным или аэрозольным напылением. Очевидным преимуществом элементов анод-поддерживающей конструкции является снижение толщины электролитической мембраны со 150-500 мкм до 5-20 мкм, что влечет за собой существенное снижение омических потерь на транспорт ионов и, как следствие, рабочих температур, а также повышение плотности мощности, снимаемой с элемента. С другой стороны, основную сложность при создании таких топливных элементов представляет получение газоплотного слоя ионного проводника.

При изучении элементов с несущим анодом особый интерес представляет получение информации о протекании процесса восстановления толстой керметной подложки. Наблюдение за процессом восстановления керметной подложки с помощью хронопотенциометрии предоставляет информацию о механизме лишь в общем. В связи с этим необходимым является применение методик, которые могли бы предоставить информацию о протекающих процессах восстановления в режиме реального времени в условиях работы ТОТЭ.

1.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) - неупругое рассеяние оптического излучения, сопровождающееся изменением его частоты [14]. При поглощении кванта падающего излучения и рождении кванта рассеянного излучения происходит рождение или уничтожение кванта колебаний решетки (фонона) путем обмена энергии между падающим излучением и кристаллической решеткой. Процесс, связанный с рождением фонона в системе, называется стоксовским. Он сопровождается уменьшением частоты рассеянного света. Стоит отметить, что рождение фонона возможно при любой частоте падающего света. Соответственно, увеличение частоты рассеянного света с уни-

чтожением фонона является антистоксовским процессом. В свою очередь, вероятность такого процесса зависит от заселенности колебательных уровней и по сравнению с вероятностью стоксовского процесса она существенно ниже. Для отношения вероятностей и, как следствие, интенсивностей линий спектра можно показать:

$$I_{\text{antist}}/I_{\text{st}} \sim e^{-h\omega/kT} \quad (4)$$

Данное выражение также позволяет оценить температуру при известном соотношении линий КРС.

Исходя из вышесказанного, в итоговом спектре рассеянного излучения можно увидеть 3 компоненты - стоксову, антистоксову и компоненту с частотой падающего света, которая соответствует отражению от поверхности образца (рэлеевскую) (Рис. 3).

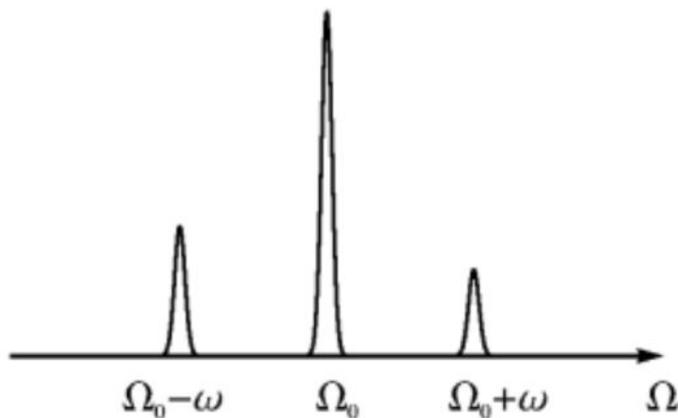


Рис. 3: Спектр рассеянного света и соотношение интенсивностей линий: стоксовой (слева), рэлеевской (в центре) и антистоксовой (справа) [15].

Поскольку каждый материал обладает собственным спектром колебаний решетки, то спектр комбинационного рассеяния является уникальным. В связи с этим метод КРС широко используется с целью определения химического состава и строения веществ. Стоит также отметить, что вид спектра КРС не зависит от частоты падающего излучения.

Применительно к ТОТЭ метод КРС хорош тем, что позволяет наблюдать за происходящими процессами без вмешательства в работу элемента. Он является неинвазивным, локальным и молекулярно-чувствительным. Также за время существования КР-спектроскопии была накоплена обширная база данных о спектрах материалов, используемых в ТОТЭ. Однако, ограничением данного метода представляется тот факт, что возбуждающее излучение имеет небольшую глубину проникновения (~ 1 мкм), в связи с чем наблюдать за процессами восстановления представляется возможным только на внешней границе образца, тогда как интересующие реакции происходят на внутреннем интерфейсе топливного элемента. Таким образом, необходимо создание образца со специальной геометрией, которая позволит проводить исследования в интересующей нас приэлектродной области анодного электрода методом КРС при сохранении возможности измерений с помощью хронопотенциометрии. Такая геометрия включает в себя

прозрачный в оптическом диапазоне электролит и торообразный катод, и таким образом позволяет проводить спектроскопические исследования прямо на интерфейсе анод | электролит.

1.5 Цели и поставленные задачи

Целью данной работы является изучение процессов восстановления анодного электрода и формирования потенциала открытой цепи на топливном элементе.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Создание образцов со специальной геометрией для возможности проведения оптических исследований.
- Разработка методики, которая позволила бы совместить неинвазивные исследования методом КР-спектроскопии и хронопотенциометрию.
- Создание способа обработки полученных спектров КРС с целью получения данных, свидетельствующих о механизме протекания восстановления керметной подложки.
- Получение информации о процессе восстановления никеля в топливном электроде ТОТЭ.

2 Экспериментальная установка и образцы

2.1 Изготовление образцов

В работе изготавливались образцы ТОТЭ со специальной геометрией (Рис. 4), которая включает в себя прозрачный (в оптическом диапазоне) слой анионного проводника и катод торообразной формы. Такая конструкция позволяет проводить наблюдения методом КР-спектроскопии с внутренней границы анод | электролит.

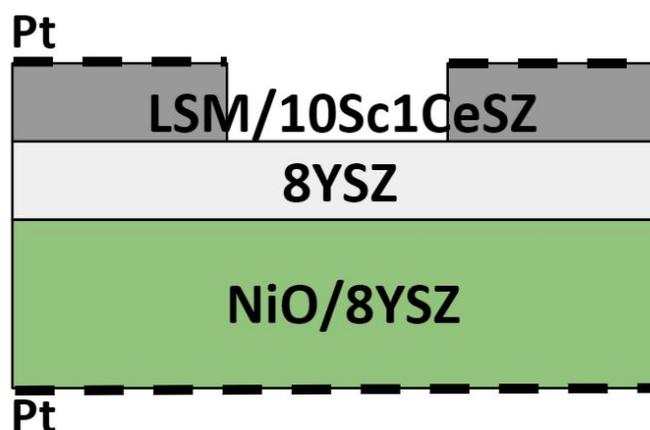


Рис. 4: Схематичное изображение поперечного сечения образца

В качестве поддерживающего элемента используется толстая анодная подложка (400 мкм) диаметром 21 мм, изготовленная из керметного композита на основе NiO и $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ - 8YSZ (SOFCMan). Тонкоплёночный (~ 4 мкм) поликристаллический слой анионного проводника наносился на анодную основу при помощи магнетронного напыления, выполненного в Институте сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН, Томск).

В качестве катодного материала выступает композит на основе LSM $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-d}$ //10Sc1CeS. Навески порошков LSM и 10Sc1CeSZ брались в соотношении 3:2 по массе и проходили многостадийные перемолы в планетарной шаровой мельнице. На основе полученного композитного порошка и органического связующего Hegaeus V-006A были созданы пасты, которые затем наносились методом шелкографии на электролит. В качестве трафарета использовалась сетка с частотой плетения 24 нити/см. Затем слой спекался в высокотемпературной муфельной печи при температуре 1100 °C в течение 2-х часов.

После отжига на оба электрода наносилась платиновая паста Hegaeus CL11-5100 (Германия) в форме сетки. Такая форма контакта позволяет снимать электрохимические характеристики со всей площади электрода, обеспечивая при этом доступ газов к реакционной зоне. Нанесённая паста вжигалась при температуре 900 °C в течение 1 часа. Последним этапом является изготовление контактов с помощью платиновой проволоки, которая закрепляется на образце при помощи керамического клея Aron Ceramic E (Япония). С целью укрепления контакта на проволоку и токосъёмный слой дополни-

тельно наносилось небольшое количество платиновой пасты.

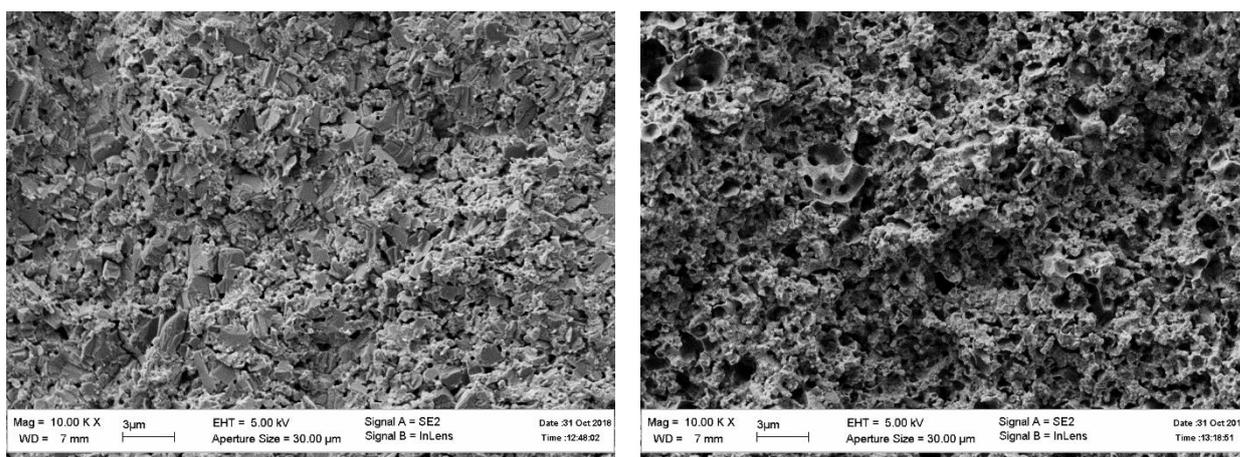
Фотография готового образца с нанесёнными платиновыми токосъёмами приведена на рис. 5.



Рис. 5: Фотографии готового образца.

2.2 Микроструктура элемента в поперечном сечении

На рис. 6 приведено изображение анодной подложки, полученные до и после работы топливного элемента. На микрофотографии слева можно видеть, что подложка представляет собой композит на основе оксида никеля и 8YSZ. Хорошо заметно, что кермет является достаточно плотным, но при этом наблюдается заметное количество пор. Зёрна материалов имеют субмикронные размеры. Исследования микроструктуры после работы элемента (рис. 6 справа) показывают, что в процессе восстановления анодной подложки зёрна компонент сильно мельчают, а также образуется система сильно разветвлённых пор. Микроструктура поперечного сечения топливного элемента была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO Supra 50VP (ИФТТ РАН) с системой микроанализа INCA EnergyE.



(a) До работы топливного элемента

(b) После работы топливного элемента

Рис. 6: Микрофотографии анодной подложки.

СЭМ – изображение поперечного сечения образца после работы приведено на рисунке 7. В верхней части фотографии располагается достаточно пористый катод.

Наблюдается хорошая адгезия к поверхности, отслаивания не обнаружено. Электролит толщиной ~ 4 мкм является поликристаллическим и газоплотным (средняя часть фотографии).

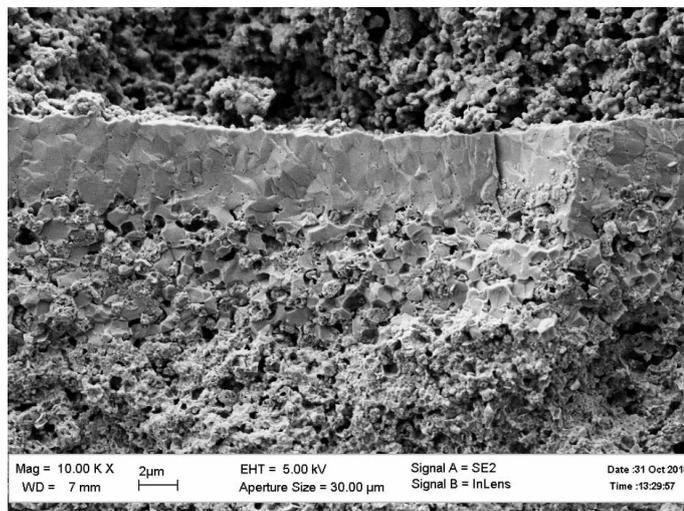


Рис. 7: Микрофотография поперечного сечения топливного элемента.

2.3 Экспериментальная установка

Установка (Рис. 8) состоит из высокотемпературной печи, в которую помещается образец с помощью специальной вставки, оптической системы для исследований токогенерирующих реакций в ТОТЭ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и газосмешивающей системы, осуществляющей подачу и контроль газовой смеси в систему. Колебания в единичном топливном элементе (ТЭ) возбуждаются зеленым лазером (532 нм) мощностью 20 мВт. Поляризатор, находящийся сразу после лазера, позволяет, при необходимости, понижать мощность накачивающего излучения. С помощью затвора возможно перекрыть лазерный луч. Следующая далее собирающая линза фокусирует лазерный пучок на интересующую область образца (поворот осуществляется при помощи зеркала). Излучение комбинационного рассеяния света собирается линзой с $f=95$ мм, в фокусе которой находится образец. Другой объектив с таким же фокусным расстоянием собирает рассеянное излучение внутри пересекающихся оптических зазоров, используемых для ограничения видимой области. Подвижная призма после скрещенной щели позволяет направить излучение в оптический микроскоп. При удалении призмы возбужденное излучение фокусируется второй парой собирающих линз ($f=95$ и 190 мм) на щели монохроматора. Перед монохроматором находится краевой фильтр, пропускающий излучение только с длинами волн, большими длинами волны лазера. Рассеянный свет распределяется в различных угловых направлениях дифракционной решеткой монохроматора и регистрируется CCD-камерой.

Основу высокотемпературной вставки (Рис. 9) представляет сапфировая трубка, к одному из концов которой керамическим клеем приклеивается образец анодной стороной. Второй край трубки является герметичным со специальными отверстиями для

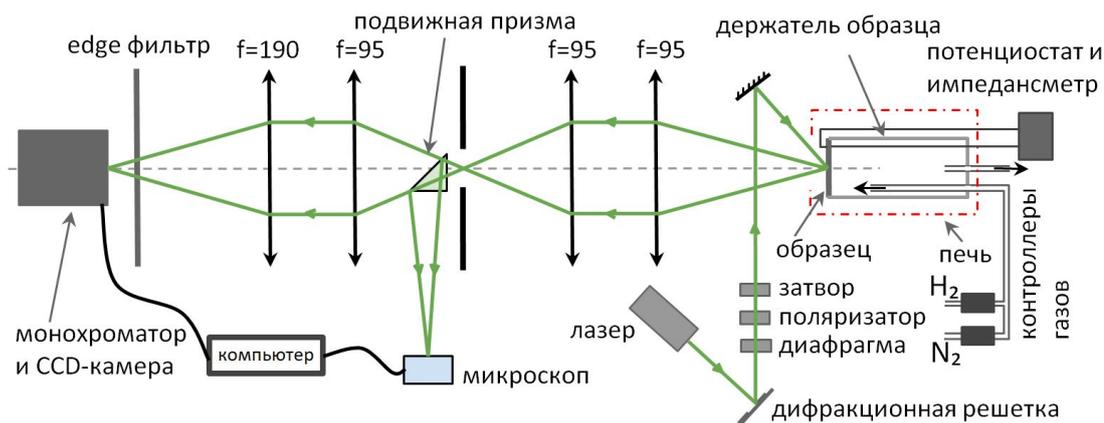


Рис. 8: Экспериментальная схема.

подвода топлива (водорода) и отвода продуктов реакции, платиновых проводов для проведения электрохимических измерений, а также термопары. Термопара устанавливается практически вплотную к образцу, что позволяет контролировать температуру именно на нем. Катодная сторона ТЭ расположена в атмосфере воздуха, который может использоваться в качестве окислителя из-за высокого содержания кислорода. Данная вставка помещается в цилиндрическое отверстие высокотемпературной печи при помощи подвижной основы.

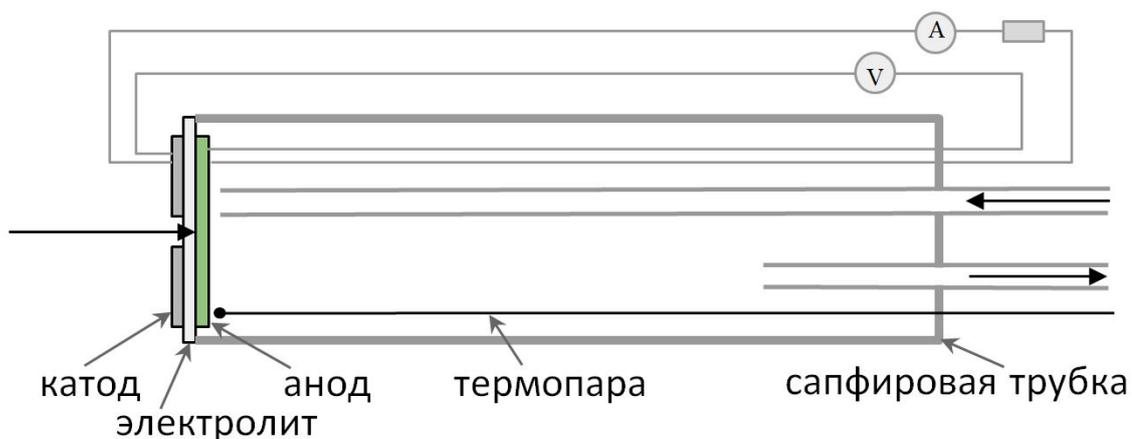


Рис. 9: Держатель образца.

Атмосферу топливной камеры составляют водород и азот, которые поступают в камеру при помощи контроллеров. Система подачи газов позволяет изменять их процентное соотношение, тем самым изменяя концентрацию топлива в атмосфере. Кроме того, перед попаданием в камеру воздух увлажняется, проходя через склянку Дрекселя.

Данная установка была разработана, описана и использована в работах [17], [18], [19].

3 Экспериментальные данные

3.1 Описание эксперимента

После монтажа образца в измерительной ячейке и проверки установки на герметичность, образец нагревается в печи до температуры 950 °С с целью герметизации внутренних соединений. После процедуры герметизации измерительной ячейки и охлаждения до рабочей температуры (600, 700 или 800 °С) снимается спектр КРС внутренней границы анод | электролит в окисленном состоянии, когда в топливной камере находится воздух. Затем топливную камеру продувают азотом в течение 5 минут и подают восстановительную смесь водорода и азота ($N_2/H_2 = 1:1$). Одновременно с подачей восстановительной смеси начинается съемка последовательных во времени спектров КРС, что позволяет следить за долей оксида никеля на внутренней границе анод | электролит. Параллельно производится запись изменений электрического потенциала на ячейке.

3.2 Обработка спектров КРС

На рисунке 10(a) приводится единичный спектр КРС, полученный с внутренней границы анод | электролит при температуре 600 °С. С целью приведения спектров к удобному для анализа виду, проводилась их предварительная обработка. В связи с высокими рабочими температурами, необходимо учесть влияние заселенности колебательных уровней вблизи линии возбуждающего излучения на изучаемый спектр. Распределение бозе-частиц (в частности - фононов) по энергетическим уровням описывается при помощи статистики Бозе – Эйнштейна:

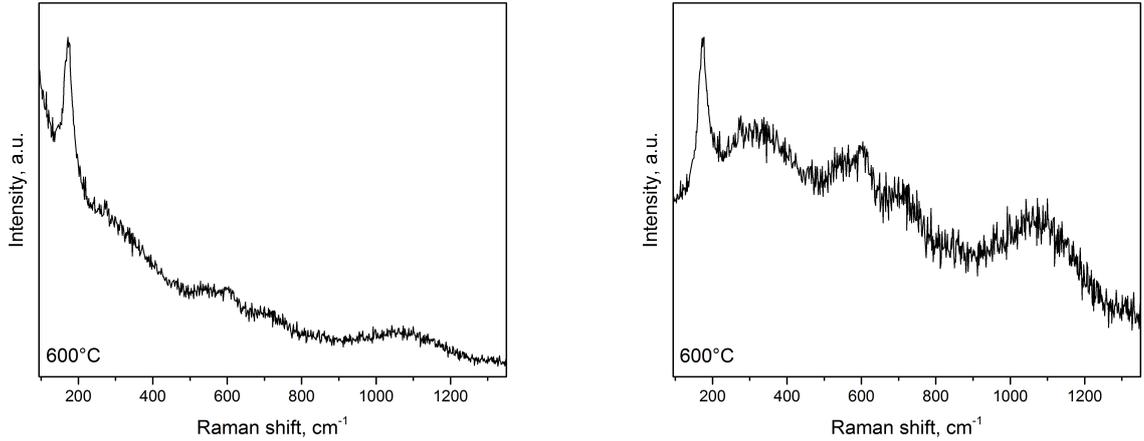
$$f(E) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (5)$$

, где \hbar - постоянная Планка, ω - частота, k - постоянная Больцмана, T - температура.

Таким образом, полученные спектры нормируются на температурно-частотный фактор. Присутствующий на спектрах интенсивный пик $\sim 180 \text{ см}^{-1}$ является боковой модой возбуждающего лазера. Его интенсивность не зависит от изменений, происходящих в образце. С целью облегчения сравнения получаемых спектров проводилась нормировка на интенсивность этого пика. На рис. 9(b) приводится спектр, полученный с внутренней границы анод | электролит при температуре 600 °С, после нормализации на температурно-частотный фактор и интенсивность линии $\sim 180 \text{ см}^{-1}$.

На рисунках 11, 12, 13 представлены спектры КРС, полученные во время исследования кинетики восстановления анода ТОТЭ для трех температур: 600, 700 и 800 °С. Для всех исследуемых температур прослеживаются следующие тенденции в зависимости от времени, прошедшего от начала восстановления:

- Понижение относительно интенсивности пика на 1100 см^{-1} , что объясняется уменьшением относительной концентрации оксида никеля в области внутренней грани-



(a) Исходный спектр

(b) Спектр после нормализации.

Рис. 10: Спектр КРС с границы анод | электролит при 600 °С

цы анод | электролит и, как следствие, уменьшением интенсивности пика, отвечающего в спектре КРС моде продольного фонона 2-го порядка в NiO [16].

- Уменьшение полной интенсивности спектров КРС, связанное с изменением отражающей способности анодного композита при восстановлении оксида никеля до металлического никеля.

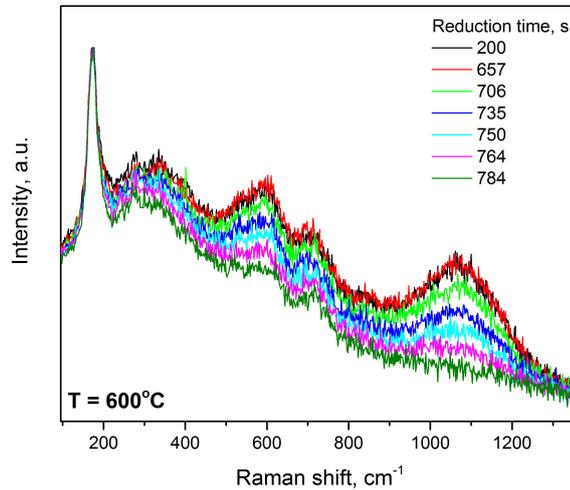


Рис. 11: Зависимость спектра КРС, полученного с внутренней границы анод | электролит при температуре 600 °С от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОТЭ.

Легко видеть, что для исследования кинетики восстановления анода ТОТЭ нет необходимости проводить разложение спектра КРС, а достаточно проводить наблюдение за изменением интенсивности спектра на смещении 1100 cm^{-1} , отвечающем моде продольного фонона 2-го порядка в NiO. Измерения спектров КРС проводились через

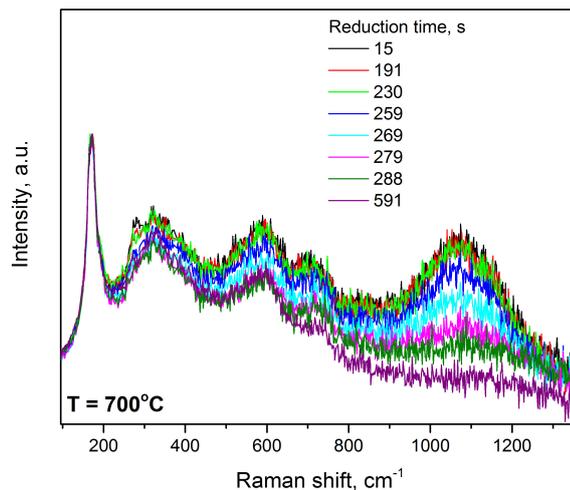


Рис. 12: Зависимость спектра КРС, полученного с внутренней границы анод | электролит при температуре 700 °С от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОТЭ.

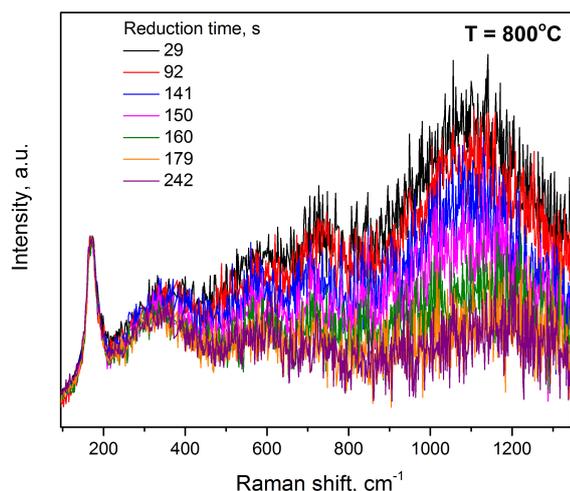


Рис. 13: Зависимость спектра КРС, полученного с внутренней границы анод | электролит при температуре 800 °С от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОТЭ.

каждые 4.84 секунды на протяжении часа. Для повышения гладкости наблюдаемых зависимостей использовался метод скользящего среднего – к каждому n -му спектру прибавлялись $n-2$, $n-1$, $n+1$, $n+2$ спектры, а результат делился на 5. Результат данной операции представлен на рисунке 14. Видно, что итоговый спектр представляет собой сглаженную кривую.

На рисунке 15 представлены зависимости относительной интенсивности спектра КРС, отвечающего смещению 1100 cm^{-1} , от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОТЭ, измеренные при 600, 700 и 800 °С. Полученные зависимости имеют схожий характер вне зависимости от температуры исследования. Можно выде-

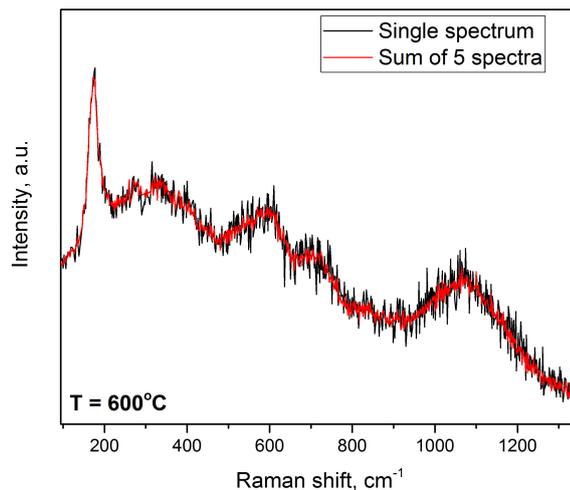


Рис. 14: Исходный (черная кривая) и полученный методом скользящего среднего (красная кривая) спектры КРС с внутренней границы анод | электролит при температуре 600 °С.

лить 3 основных участка: начальный (интенсивность спектра постоянна), промежуточный (изменение интенсивности спектра), завершающий (интенсивность спектра постоянна). Продолжительность начального участка зависимостей увеличивается с понижением температуры. Активное изменение интенсивности экспериментального спектра на промежуточном участке полученных зависимостей объясняется снижением доли оксида никеля на внутренней границе анод | электролит. Стоит отметить, что, вследствие малой глубины проникновения возбуждающего излучения (532 нм), для полного пропадания сигнала, отвечающего КРС спектру оксида никеля, не требуется полного восстановления NiO до металла в исследуемой области. Падение интенсивности КРС спектра оксида никеля до 0 отвечает появлению тонкого (менее 0,5 мкм) слоя металлического никеля в приэлектролитной области анода ТОТЭ.

Как отмечалось ранее, одновременно с КРС исследованиями внутренней границы анод | электролит, проводились измерения потенциала открытой цепи. Результат проведенных исследований приводится на рисунках 16 для 600, 700 и 800 °С, соответственно. Как видно из рисунков, поведение потенциала открытой цепи коррелирует с результатами оптических исследований. Установление равновесного значения потенциала открытой цепи для каждой из температур проходит в 2 этапа:

- В первые секунды после подачи водорода происходит резкий рост потенциала и стабилизация его значения на 700 с, 250 с и 150 с на величине 0.950.05 В, 0.850.025 В и 0.750.02 В для 600, 700 и 800 °С, соответственно;
- На втором этапе происходит более плавный подъем, требующий десятков минут, до равновесного значения потенциала открытой цепи.

Стоит отметить, что начало второго этапа установления потенциала открытой

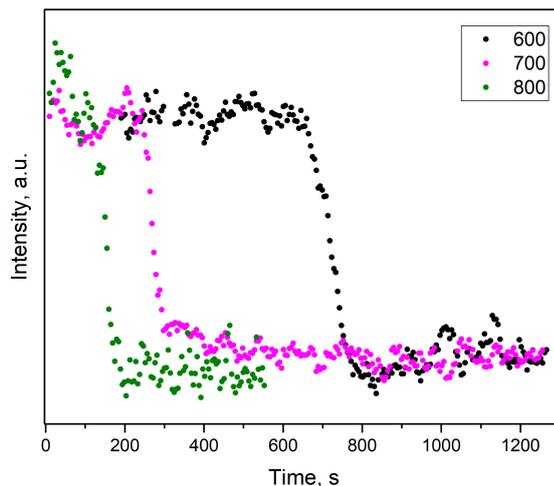
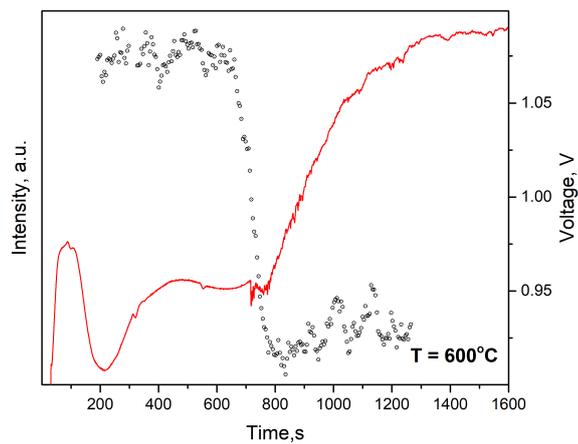


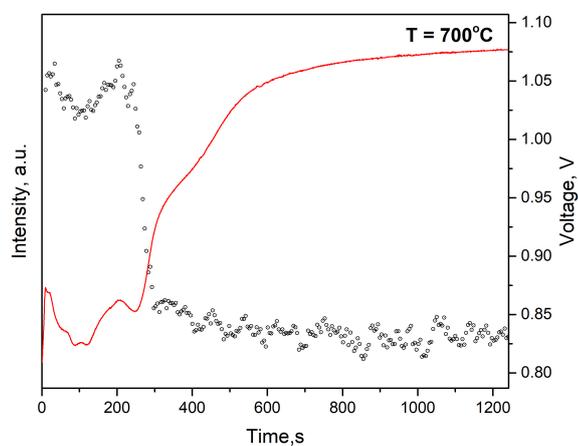
Рис. 15: Зависимости относительной интенсивности спектра КРС, отвечающего смещению $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОТЭ, измеренные при 600, 700 и 800 °С.

цепи отвечает промежуточному участку зависимости относительной интенсивности спектра КРС, объясняемому процессом появления металлического никеля на внутренней границе анод | электролит.

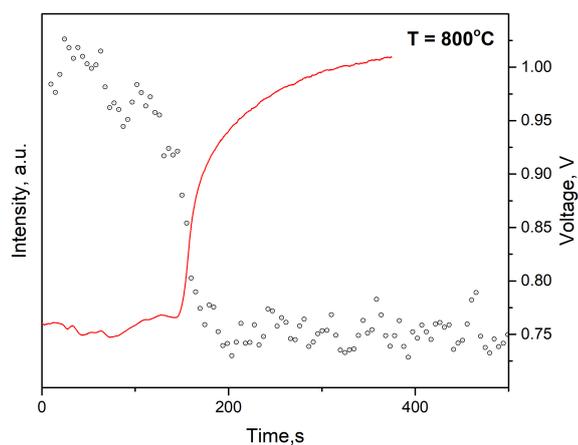
Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы о кинетике восстановления анодного электрода ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Начальный резкий рост потенциала открытой цепи объясняется появлением водорода на внешней границе несущего анода анод-поддерживающего ТОТЭ. Резкое изменение интенсивности КРС-спектра, полученного с внутренней границы анод | электролит, происходящее через 700 с, 250 с и 150 с для 600, 700 и 800 °С, соответственно, обусловлено восстановлением оксида никеля до металлического состояния. Снижение интенсивности КРС-спектра NiO свидетельствует о восстановлении тонкого слоя оксида никеля до металлического состояния, и, следовательно, появлении единого электрон-проводящего кластера, выравнивающего величину электрического потенциала во всем объеме анодной подложки анод-поддерживающего ТОТЭ. Последующий медленный рост напряжения открытой цепи к равновесному значению определяется плавным уменьшением доли оксида никеля, как источника кислорода в объеме анодной подложки анод-поддерживающего ТОТЭ.



(a) 600 °C



(b) 700 °C



(c) 800 °C

Рис. 16: Зависимость относительной интенсивности спектра КРС (круги), полученного с внутренней границы анод | электролит, и потенциала открытой цепи (красная линия) от времени, прошедшего от начала восстановления анода ТОГЭ при исследуемых температурах.

4 Заключение и выводы

В процессе выполнения работы были выполнены следующие задачи:

- Изготовлены модельные образцы ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным электролитом и катодом специальной формы, позволяющей проводить хронопотенциометрию и in-situ КРС исследования внутренней границы анод | электролит.
- Проведены исследования кинетики восстановления приэлектролитного слоя топливного электрода ТОТЭ анод-поддерживающей при помощи методики, совмещающей КР - спектроскопию и хронопотенциометрию.
- Проведены исследования кинетики формирования потенциала открытой цепи ТОТЭ анод-поддерживающей при помощи методики, совмещающей КР - спектроскопию и хронопотенциометрию.
- Предложена модель восстановления топливного электрода, отвечающая как результатам КР - спектроскопии, так и хронопотенциометрии:
 - Резкий начальный рост потенциала свидетельствует о появлении водорода на внешней границе анода.
 - Динамическое равновесие потенциала отвечает движению фронта восстановления оксида никеля от внешней границы топливного электрода к интерфейсу анод | электролит.
 - Резкое изменение интенсивности спектра КРС обусловлено началом восстановления NiO до металлического никеля в области внутренней границы.
 - Медленный рост потенциала до равновесного значения отвечает объемному восстановлению анодной подложки, а также формированию единого электрон-проводящего кластера.

Список публикаций

Результаты настоящей дипломной работы были доложены на конференции:
Шестая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы
и энергоустановки на их основе" (2019).

Список литературы

- [1] С. И. Бредихин, А. Э. Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин, В. П. Ковалевский, С. П. Филиппов. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. НТФ "Энергопрогресс"Корпорации "ЕЭЭК 2017.
- [2] S.C. Singhal, K. Kendall. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, 2003.
- [3] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Том 2. Изд-во С.-Петербур-та, 2010.
- [4] H. A. Taroco, J. A. F. Santos, R. Z. Domingues, T. Matencio. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. 2011.
- [5] Kharton V.V., Marques F.M.B. Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. Solid State Ionics, Vol. 174, iss. 1–4, P. 135, 2004.
- [6] Kharton V.V. Solid State Electrochemistry. I: Fundamentals, Materials and their Applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. P. 530, 2009.
- [7] L. Qui, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda. Solid State Ionics, v. 158, P. 55-65, 2003.
- [8] Fergus J.W., Hui R., Li X., et.al. SOFC: materials properties and performance. Boca Raton: CRC Press, P. 314, 2009.
- [9] Cowin P.I., Petit C.T.G., Lan R., Irvine J.T.S., Tao S. Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Advanced Energy Materials, vol. 1, no. 3, P. 314-332, 2011.
- [10] S.C Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, vol. 135, P. 305-313, 2000.
- [11] J. Vandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, O. A. Hougen. Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen, Chemical Engineering Science, V. 17(5), pp. 379–390, 1962.
- [12] S.Carter, A.Selcuk, R.J.Chater, J.Kajda, J.A.Kilner, B.C.H.Steele. Solid State Ionics, vol. 53–56, Part 1, P. 597-605, 1992
- [13] N.M. Sammes and B.R. Roy. SOLID OXIDE FUEL CELLS: Cathodes, P. 25-33, 2018.
- [14] Горелик В.С., Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света в кристаллах, УФН 98, стр. 237–294, 1969.
- [15] Гавриленко Л.В., Дубинов А.А., Романов Ю.А. [Электронный ресурс]. Комбинационное рассеяние света в твердых телах, 2010.

- [16] Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Sildos I., Pars M. Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide, *Central European Journal of Physics* 9, P. 1096-1099, 2011.
- [17] Agarkov D.A., Burmistrov I. N., Tsybrov F. M., Tartakovskii I. I., Kharton V. V., Bredikhin S. I., Kveder V. V. Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes By in-situ Raman Spectroscopy, *ECS Transactions*, 68, 2015.
- [18] Agarkov D.A., Burmistrov I. N., Tsybrov F. M., Tartakovskii I. I., Kharton V. V., Bredikhin S. I. Kinetics of NiO Reduction and Morphological Changes in Composite Anodes of Solid Oxide Fuel Cells: Estimate Using Raman Scattering Technique, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 52, No. 7, pp. 600–605, 2016.
- [19] Agarkov D.A., Burmistrov I. N., Tsybrov F. M., Tartakovskii I. I., Kharton V. V., Bredikhin S. I. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte, *Solid State Ionics*, 302, pp. 133–137, 2017.