

Руководитель практики

Л.А. Филатов

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО»
ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВ И ТРАНСПОРТА

**Отчет о прохождении рассредоточенной стационарной производственной
преддипломной практики**

Жукова Павла Юрьевича

2 курса магистратуры, группа № 3342201/20101

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Место прохождения практики: ФГАОУ ВО «СПбПУ», ИММиТ, ВШ ФиТМ, СПб, ул.
Политехническая, д.29

Сроки практики: весенний семестр 2023/2024 уч. года (02.02.2024 – 15.05.2024)

Руководитель практики от ФГАОУ ВО «СПбПУ»: Филатов Леонид Анатольевич,
старший преподаватель ВШФиТМ

Оценка: отлично

Руководитель практики

/Л.А. Филатов/

Обучающийся:

/П.Ю. Жуков/

Дата: 15.05.2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Методика исследования	4
Общие условия испытаний	6
Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)	9
Хроноамперометрия (ХА).....	10
Спектрометрия	12
Измерение модуляции пропускания.....	12
Заключение	15
Список источников	16

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромизм – это явление обратимого изменения оптических свойств материала под действием электрического поля. К электрохромным материалам относится целый ряд оксидов переходных металлов (например, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 и др.), а также некоторые органические соединения (красители, проводящие полимеры) [1]. Изменение оптических свойств (спектра пропускания) позволяет разрабатывать различные устройства на базе таких материалов: тонкоплёночные прозрачные дисплеи, стёкла с возможностью затемнения, светофильтры и др.

В последнее время актуализировались исследования электрохромных материалов (ЭМ) на базе иерархических структур, в частности, с использованием NiO .

В рамках данного исследования разрабатывается методика исследования образцов ЭМ, исследуются образцы, структура которых основана на висцерном ИТО и тонком слое оксида никеля.

Целью данной работы является описание разрабатываемой методики исследования образцов электрохромных материалов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования образцов ЭМ подразумевает исследование его значимых характеристик различными методами на различных этапах тренировки. Тренировкой называется последовательное циклирование (перевод из прозрачного состояния в окрашенное, и обратно) образца ЭМ материала. Начиная с 1 цикла и во время всех испытаний ведётся счёт и указывается номер цикла, на котором находится образец. Такой контроль позволяет отслеживать изменение характеристик образца «во времени», позволяет оценить период наиболее эффективной работы образца, деградацию его в ходе использования, степень этой деградации.

Ключевые методы, используемые для исследования характеристик образцов, представлены в таблице 1, указано, для исследования каких характеристик какой метод применялся. В таблице также отражено, на каких этапах тренировки образцы исследовались тем или иным методом. Характеристики, значения которых весомо менялись только через большие интервалы циклирования, исследовались реже, на выбранных этапах (1, 100, 500 и 1000 циклы): ЦВА, спектрометрия, ХА. Те, значения которых могли изменяться постоянно, либо их изменение необходимо было отследить более точно, исследовались значительно чаще (каждые 40 циклов): модуляция пропускания.

Таблица 1 – Методы исследования образцов

Метод	Получаемые характеристики	Номера циклов, на которых проводились исследования
Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)	Рабочий потенциал анодной\катодной поляризации, затраты электричества	1, 10, 100, 500, 1000
Хроноамперометрия (ХА)	Затраты электричества, скорость электрохимической реакции	500, 1000
Спектрометрия	Спектр пропускания в видимом диапазоне	1,100, 500, 1000

Измерение модуляции пропускания на одной длине волны	Модуляция пропускания	Каждые 40 циклов, начиная с 100
ХА + модуляция пропускания	Эффективность окраски	500, 1000

Образцы подготовили к испытаниям следующим образом: край образца (3-5 мм) покрыли слоем меди (методом электрохимического осаждения), затем к полученному покрытию припаяли провод и все металлические части покрыли защитным цапонлаком. На рисунках 1, 2 представлен внешний вид образца после соответствующих операций.

Поскольку образцам электрохромных материалов после отдыха требуется тренировка для активации электрохромных свойств [2, 3], перед испытаниями с измерением характеристик образцы «тренировали» (циклировали) порядка 10 циклов.

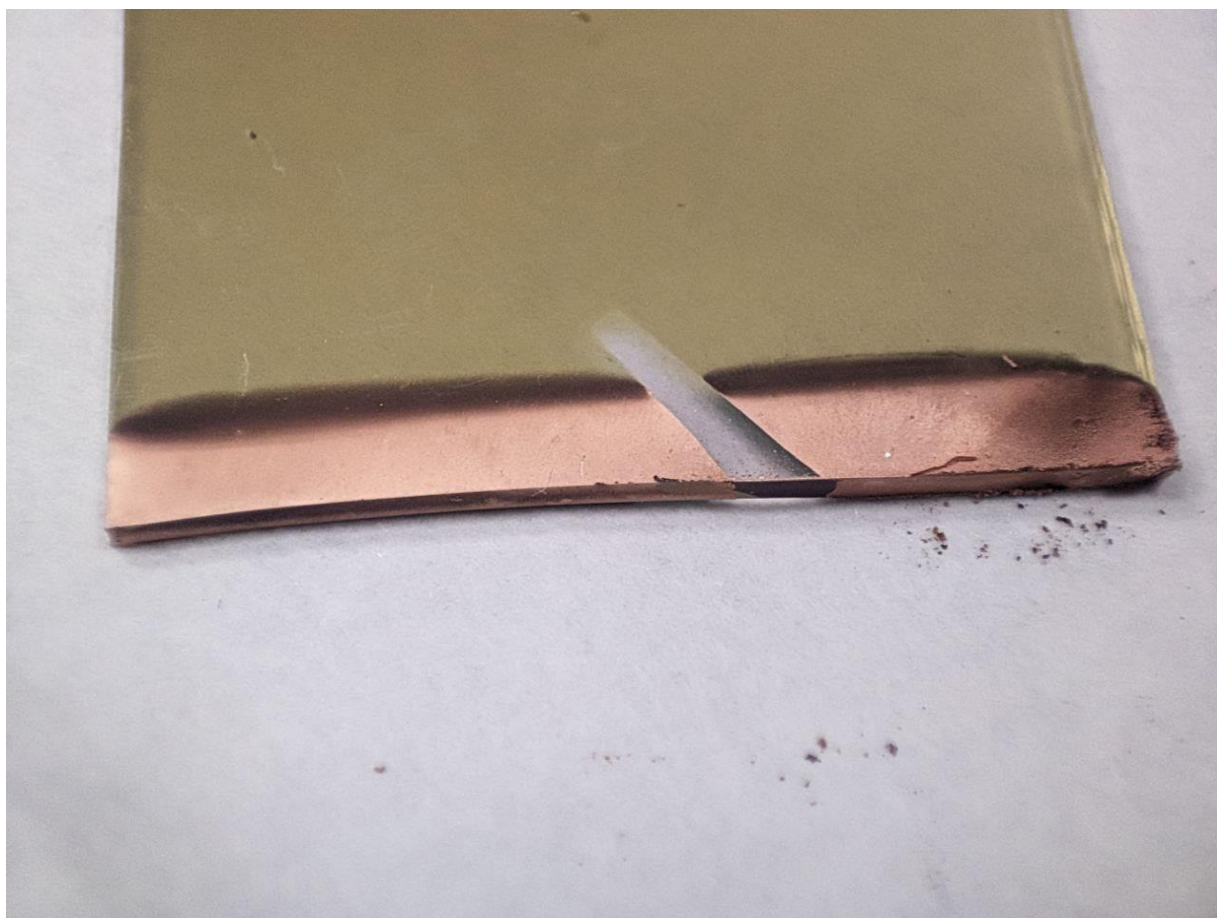


Рис. 1 – Внешний вид образца после осаждения меди

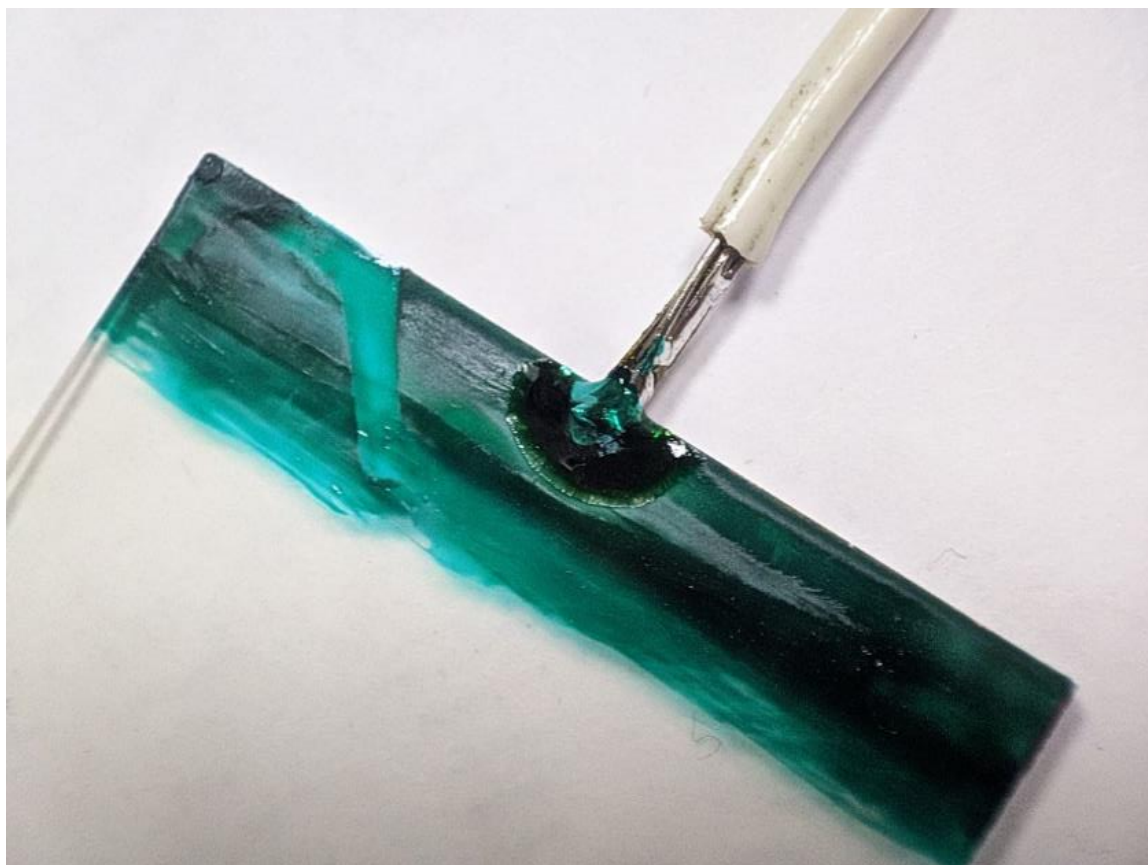


Рис. 2 – Внешний вид образца после пайки провода и защиты лаком

Далее будет подробно рассмотрена методика каждого из использованных методов.

Общие условия испытаний

Все электрохимические испытания проводились в трёхэлектродной ячейке, схема которой представлена на рисунке 3. Рабочим электродом (РЭ) выступал образец ЭМ, частично погруженный в раствор КОН, противoeлектро́дом (ПЭ) – платиновая проволока, а в качестве электрода сравнения (ЭС) использовался хлорсеребряный электрод. На рисунке 4 представлена фотография стенда для электрохимических и оптических испытаний образцов, на фотографии видно, что рабочий и противoeлектро́д помещены в оптическую кювету, для одновременного проведения оптических и электрохимических испытаний. Электрод сравнения расположен в отдельном стакане с раствором KCl и соединён с кюветой солевым мостиком, наполненным также KCl. Трёхэлектродная ячейка используется для задания и определения потенциала на рабочем электроде относительно нуля

(водородного электрода), так как разность потенциалов РЭ-ПЭ сильно отличается от потенциала РЭ, потенциал РЭ-ПЭ изменяется в ходе испытаний (при стабильном потенциале РЭ) из-за нелинейности импеданса электрохимической ячейки. В качестве потенциостата использовался CS310 [Corrtest, Китай].

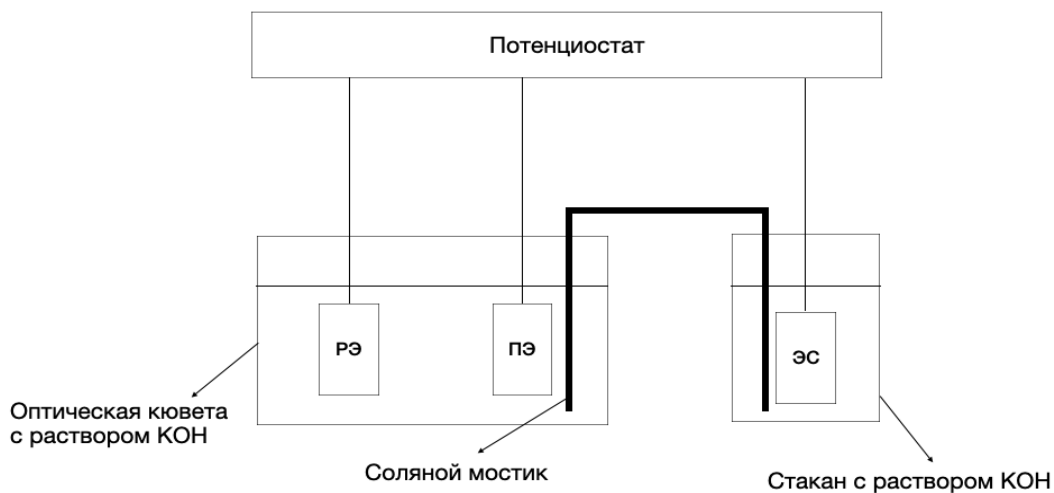


Рис. 3 – Схема трёхэлектродной ячейки: РЭ – рабочий электрод, ПЭ – платиновый противоэлектрод, ЭС – хлорсеребряный электрод сравнения



Рис. 4 – Фотография стенда для электрохимических, оптических и электрооптических испытаний

Для оптических и электрооптических измерений использовались два спектрофотометра: SPECORD 40 [Analytik Jena, США] и спектрометр на базе МДР-12 [ЛОМО, СССР]. Первый использовался для измерения спектров пропускания образцов, второй – для измерения модуляции пропускания. Приборы имеют разные схемы оптического пути (представлены на рис. 5 ниже) и производят монохроматизацию на разных этапах этого пути, первый – до прохождения света через образец, второй – после. Использование двух различных приборов обусловлено необходимостью сложной перенастройки одного из приборов на один тип испытаний в течение длительного времени. На рисунке 6 представлен сравнительный спектр подложки из боросиликатного стекла, видно, что значения результатов измерений на разных спектрометрах отличаются незначительно.

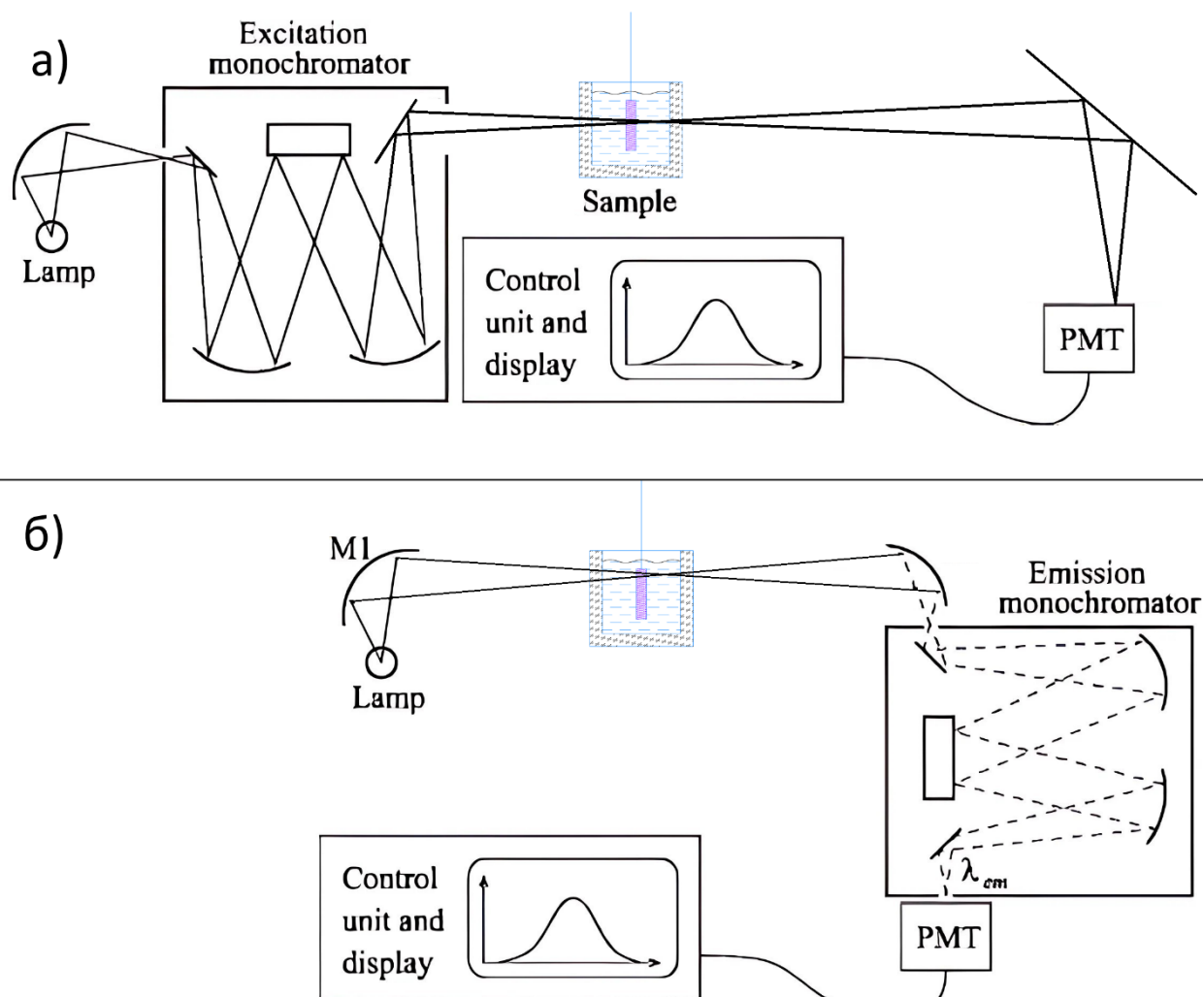


Рис. 5 – Схемы оптического пути, применяемые: а – для измерения спектров пропускания, б – для измерения модуляции пропускания

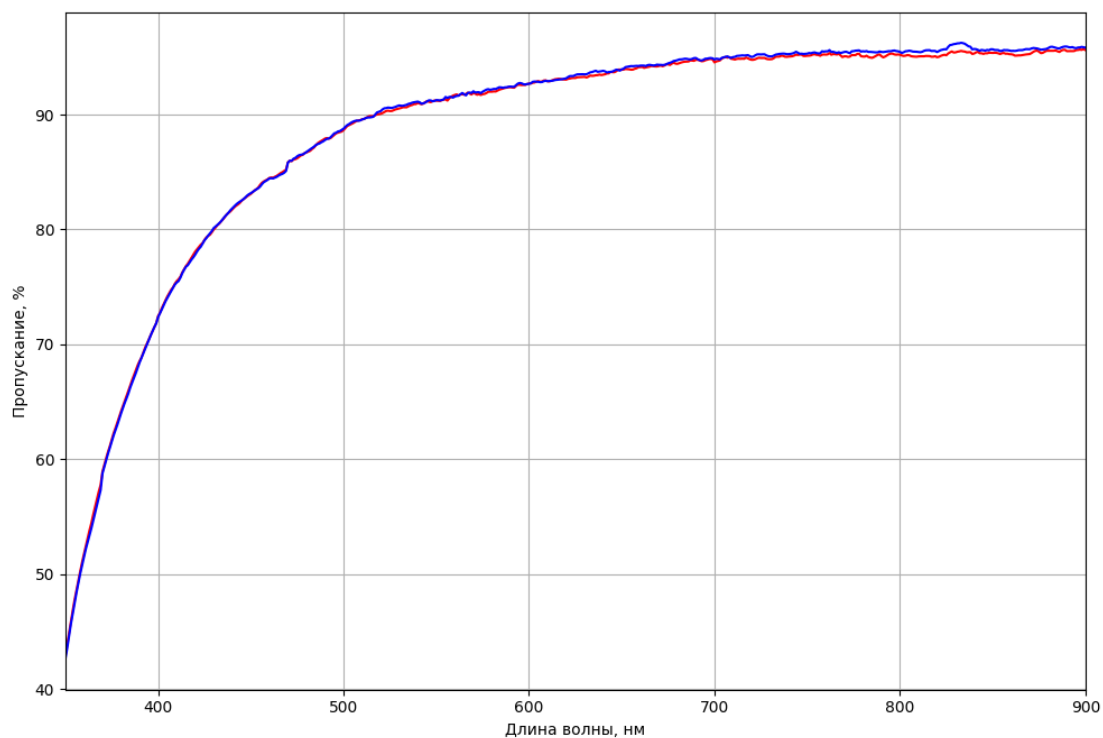


Рис. 6 – Сравнительный спектр «холостого» образца на различных спектрометрах

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)

Циклическую вольтамперометрию проводили в описанной ранее трёхэлектродной ячейке, с тем отличием что образец помещали не в оптическую кювету, а в лабораторный стакан. На рисунке 7 представлен внешний вид образца во время проведения ЦВА.

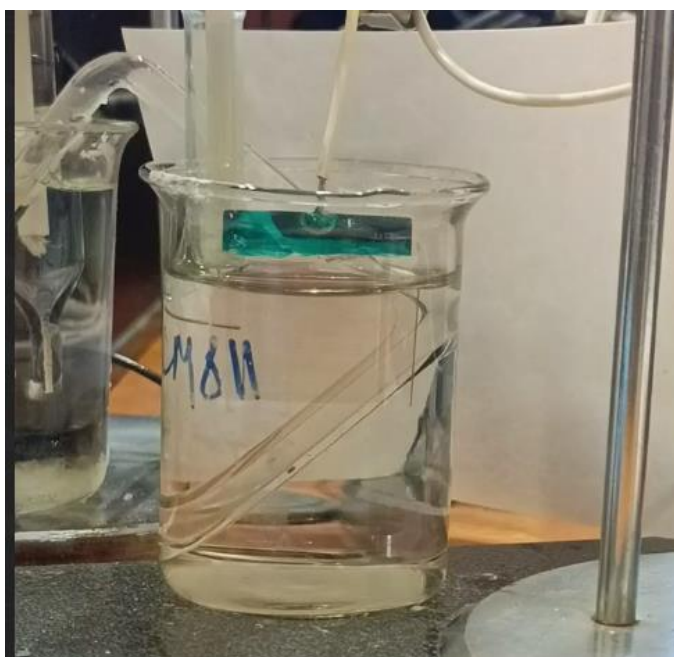


Рис. 7 – Образец ЭМ в лабораторном стакане во время проведения ЦВА

Диапазон потенциалов для ЦВА был выбран от -0.2 В до 0.7 В, что соответствует общепринятому диапазону в актуальных работах [2, 3, 4] и позволяет увидеть пики тока, соответствующие реакциям окисления и восстановления никеля. На рисунке 8 представлен график ЦВА для одного из образцов за первые 10 циклов после синтеза. На графике видно пики, соответствующие реакции окисления (в районе 0.5 В) и восстановления (в районе 0.3 В) никеля. Из графика также становится понятна необходимость тренировки образца перед измерениями, только к 10 циклу образец вышел на стабильный режим.

ЦВА проводили следующим образом:

1. Образец и противоэлектрод поместили в стакан с раствором КОН, электрод сравнения поместили в стакан с раствором КСl, стаканы соединили солевым мостиком.
2. Образец тренировали 10 циклов с высокой скоростью развёртки (50мВ/с).
3. Произвели съёмку ЦВА с малой скоростью развёртки (5-10мВ/с), 3 цикла.

Хроноамперометрия (ХА)

Хроноамперометрию проводили в аналогичных ЦВА условиях, использовались потенциалы 0.8 В и -0.2 В. При этом важно выбрать достаточно высокую частоту измерений (≥ 100 Гц), чтобы достаточно точно прописать пики тока поляризации.

Процесс съёмки ХА выглядел следующим образом:

1. Образец и противоэлектрод поместили в стакан с раствором КОН, электрод сравнения поместили в стакан с раствором КСl, стаканы соединили солевым мостиком.
2. Образец тренировали 10 циклов с невысокой частотой измерений (10Гц).
3. Произвели съёмку ХА в режиме с высокой частотой измерений (100Гц), 2 цикла.

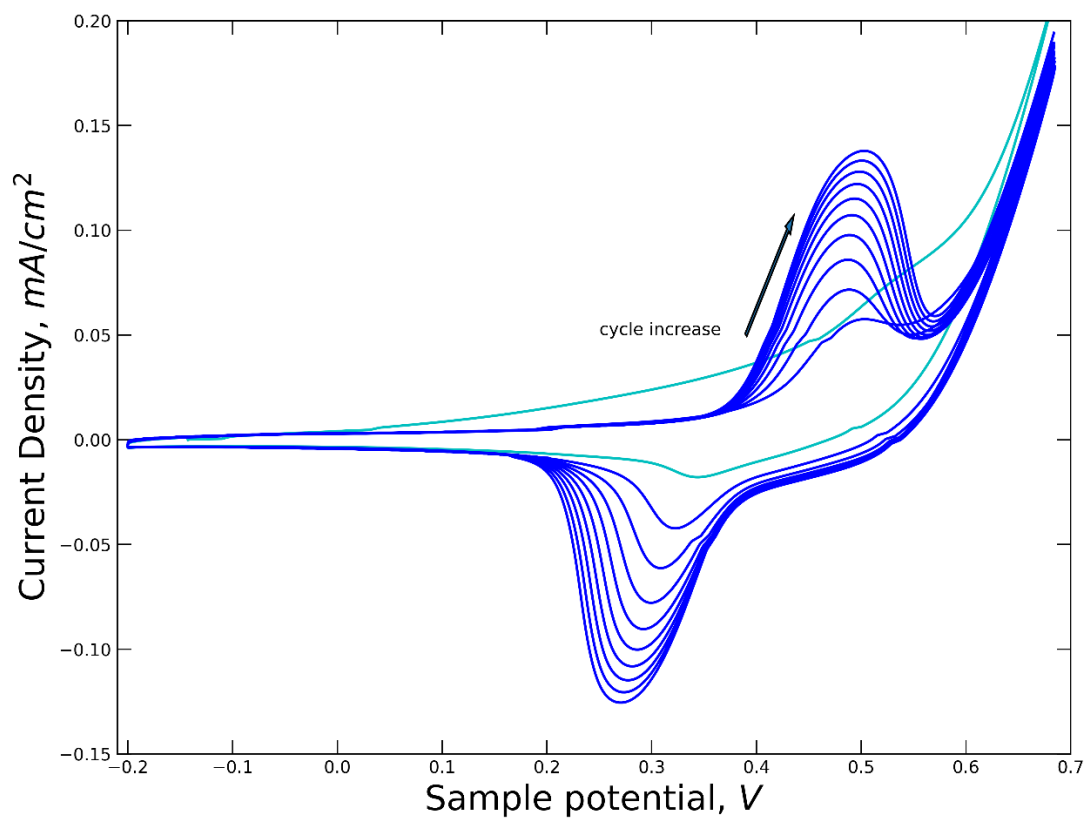


Рис. 8 – График ЦВА первых 10 циклов одного из образцов

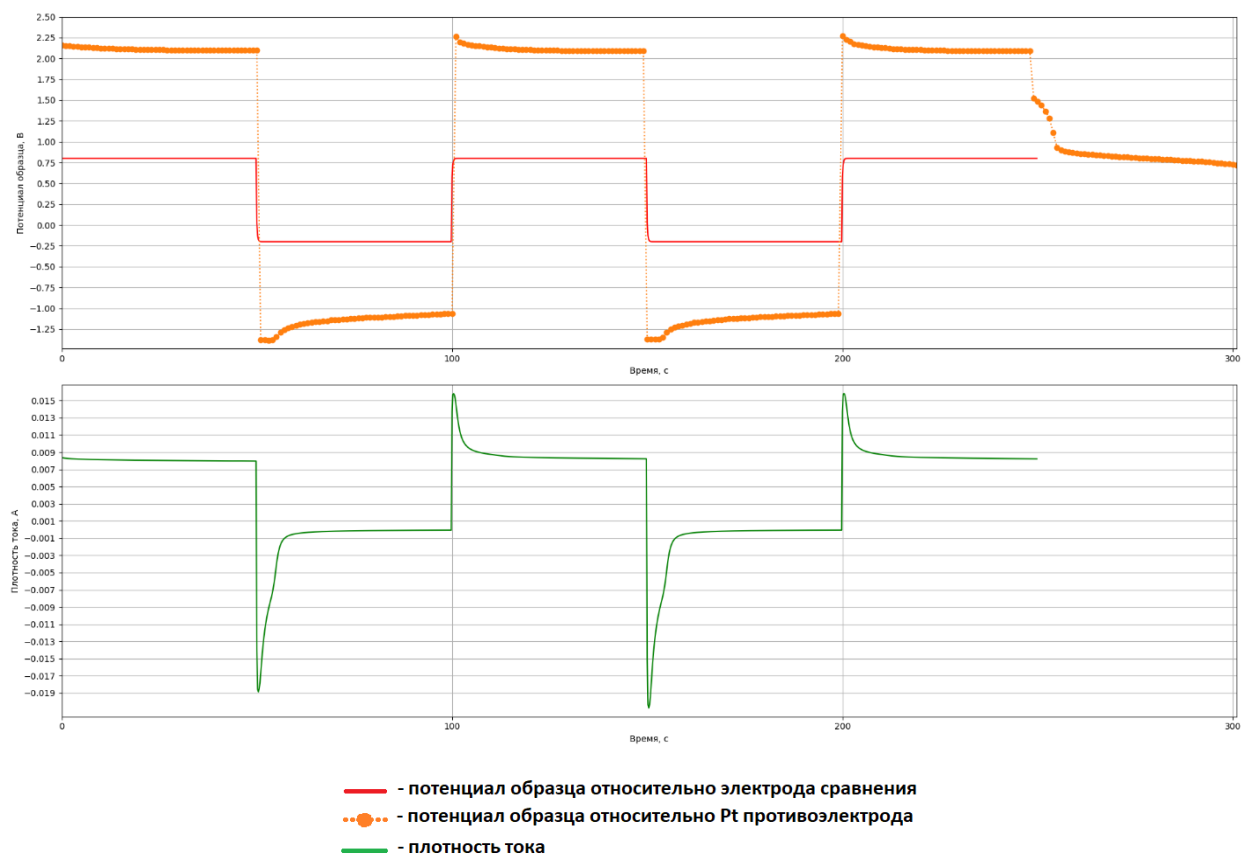


Рис. 9 – График ХА одного из образцов после 500 цикла

Спектрометрия

Для измерения спектров образцов была разработана оснастка, позволяющая циклировать образец, параллельно проводя оптические измерения на спектрометре. На рисунке 10 представлена фотография оснастки, установленной внутри спектрометра. Оснастка имеет возможность движения вдоль и перпендикулярно оптической оси спектрометра, что позволяет подобрать оптимальные условия съёмки и сдвигать образец с оптического пути для измерения спектров сравнения. Под оптимальными условиями съёмки подразумевается расположение образца на оптическом пути таким образом, чтобы световой поток проходил через как можно большую часть поверхности образца и не задевал лишнего. Такой подход способствует получению статистически более полноценных данных.

Измерение спектров пропускания происходило следующим образом:

1. В спектрометр установили оснастку с оптической кюветой, кювету наполнили раствором КОН.
2. Сняли спектр сравнения.
3. Образец и противоэлектрод поместили в оптическую кювету (для данного типа испытаний использовалась двухэлектродная ячейка для упрощения стенда и его мобильности).
4. Тренировали образец в течение 10 циклов при помощи генератора сигналов.
5. В режиме катодной поляризации снимали первый спектр.
6. В режиме анодной поляризации снимали второй спектр.

Таким образом, для каждого измерения образца снимали 2 спектра: в окрашенном и прозрачном состоянии.

Измерение модуляции пропускания

Измерение модуляции пропускания проводилось с большей частотой, чем предыдущие методы, и проводилось на совмещённом стенде оптоэлектрических измерений (рис. 4 выше). В этих же условиях проводились измерения для нахождения эффективности окраски.

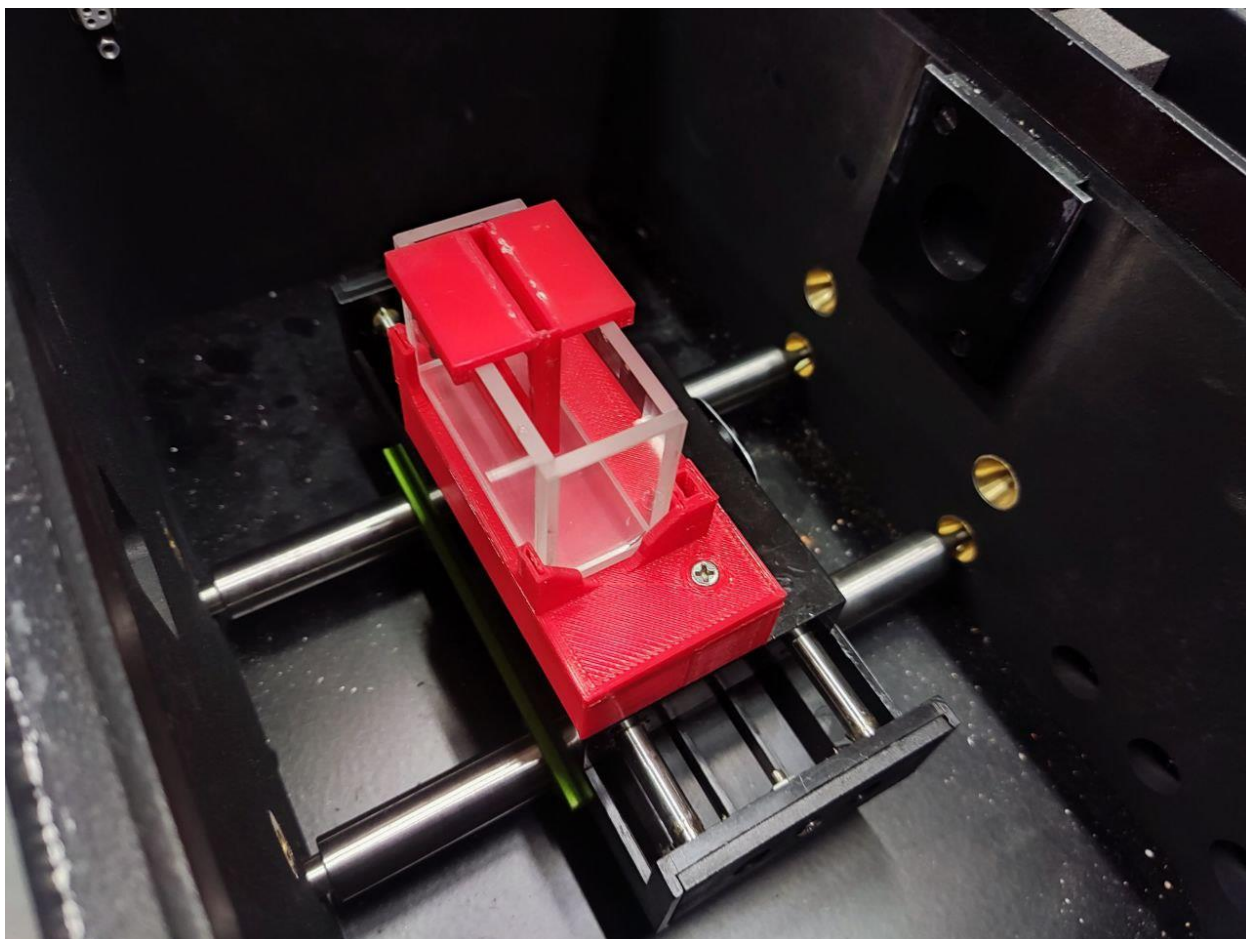


Рис. 10 – Оснастка, установленная в камере спектрометра

Измерение модуляции пропускания подразумевает получение данных о пропускании на одной длине волны в течение длительного времени, это позволяет не просто определить величину модуляции, но и увидеть её фронт, скорость срабатывания образца ЭМ. На рисунке 11 представлен график измерения модуляции пропускания одного из образцов.

Модуляцию пропускания измеряли следующим образом:

1. Образец и противоэлектрод поместили в оптическую кювету с раствором КОН, электрод сравнения поместили в стакан с раствором KCl, кювету расположили в спектрометре на оптическом пути, стакан с электродом сравнения разместили рядом, ёмкости соединили солевым мостиком.
2. Образец тренировали 10 циклов в режиме ХА с высокой скоростью.

3. Проводили измерение модуляции пропускания с большим периодом времени на каждый тип поляризации. В случае необходимости оценки эффективности окраски – измеряли также ток в цепи.

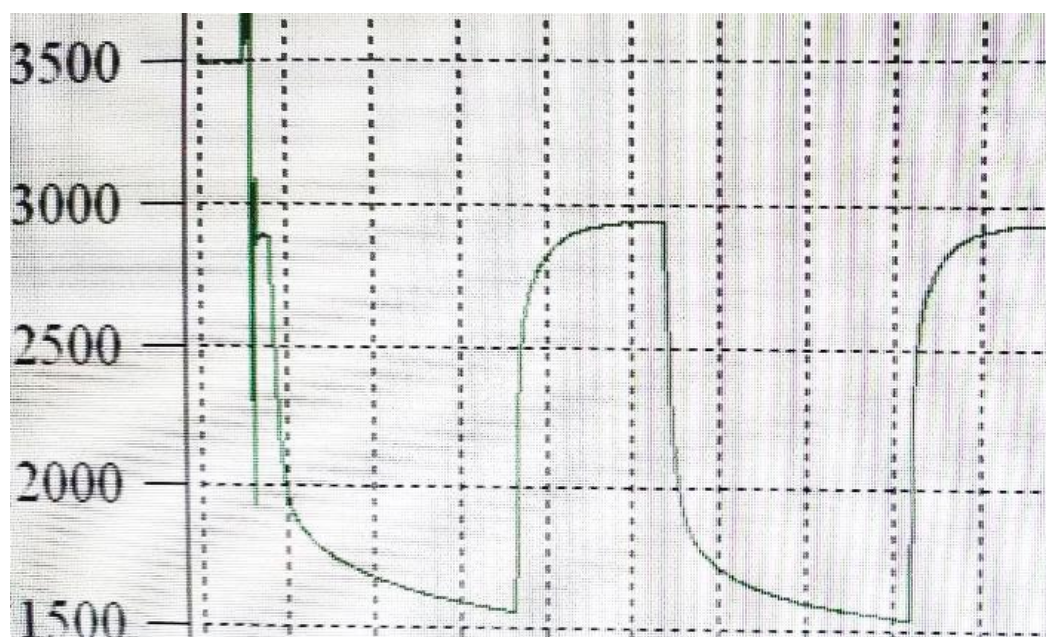


Рис. 11 – График измерения модуляции пропускания

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы была разработана и описана методика исследования образцов электрохромных материалов (ЭМ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Яковлева, Д.С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия: специальность 01.04.04 "Физическая электроника" : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Яковлева Дарья Сергеевна. – Петрозаводск, 2015. – 171 с.
2. Kadu A. V., Jagtap S. V., Gedam N. N. Preparation and gas sensing performance of nanostructured copper doped nickel oxides //Int. J. Chem.Phys. Sci. – 2015. – Т. 4. – P. 186-194.
3. Mitoff S. P. Electrical conductivity and thermodynamic equilibrium in nickel oxide //The Journal of Chemical Physics. – 1961. – Т. 35. – No. 3. –P. 882-889.
4. Wang X. et al. Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries//Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Т. 21. – No. 11. – P.3571-3573.