

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки: 13.04.02 «Электроэнергетика и электротехника»
 Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Формирование катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления.

УДК 621.352.6.032.21:621.793.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4TM72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. НПЛ ИПЭПТ	Ремнев Геннадий Ефимович	Д.Т.Н		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер НПЛ ИПЭПТ	Смолянский Егор Александрович	-		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук Ирина Вадимовна	К.Т.Н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД	Романова Светлана Владимировна	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Техника и физика высоких напряжений	Жгун Дмитрий Владимирович	К.Т.Н		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
Профессиональные компетенции	
P1	Способность <i>совершенствовать</i> и развивать свой <i>интеллектуальный и общекультурный уровень</i> , добиваться <i>нравственного и физического совершенствования</i> своей личности, обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности.
P2	Способность <i>использовать иностранный язык в профессиональной сфере</i> .
P3	Способность применять на практике <i>навыки и умения в организации</i> научно-исследовательских и производственных работ, в <i>управлении</i> коллективом, использовать знания правовых и этических норм при оценке последствий своей профессиональной деятельности
P4	Способность использовать методологические основы <i>научного познания и творчества</i> , научную информацию в развитии отрасли, навыки проведения работ с использованием <i>современных информационных технологий</i> ; синтезировать и критически резюмировать информацию.
Профессиональные компетенции	
P5	Способность применять <i>углубленные естественнонаучные, математические, социально-экономические и профессиональные знания</i> в междисциплинарном контексте в инновационной инженерной деятельности в области электроэнергетики и электротехники.
P6	Способность <i>ставить и решать инновационные задачи</i> инженерного анализа в области электроэнергетики и электротехники с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний, аналитических методов и сложных моделей в условиях неопределенности
P7	Способность выполнять <i>инженерные проекты</i> с применением оригинальных методов проектирования для достижения новых результатов, обеспечивающих конкурентные преимущества электроэнергетического и электротехнического производства в условиях жестких экономических и экологических ограничений.
P8	Способность выполнять инновационные <i>инженерные исследования</i> в области электроэнергетики и электротехники, включая критический анализ данных из мировых информационных ресурсов.
P9	Способность проводить <i>техничко-экономическое обоснование</i> проектных решений; выполнять организационно-плановые расчеты по созданию или реорганизации производственных участков, планировать работу персонала и фондов оплаты труда; определять и обеспечивать эффективные режимы технологического процесса.
P10	Способность проводить <i>монтажные, регулировочные, испытательные, наладочные</i> работы электроэнергетического и электротехнического оборудования.
P11	Способность осваивать <i>новое</i> электроэнергетическое и электротехническое <i>оборудование</i> ; проверять техническое состояние и остаточный ресурс оборудования и организовывать профилактический осмотр и текущий ремонт.
P12	Способность разрабатывать <i>рабочую проектную и научно-техническую документацию</i> в соответствии со стандартами, техническими условиями и другими нормативными документами; организовывать метрологическое обеспечение электроэнергетического и электротехнического оборудования; <i>составлять оперативную документацию</i> , предусмотренную правилами технической эксплуатации оборудования и организации работы

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки: 13.04.02 «Электроэнергетика и электротехника»
Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4ТМ72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович

Тема работы:

Формирование катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления.	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Литературные данные, результаты при проведении НИР и прохождении практик.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Обзор литературы 2. Установка для выполнения экспериментов и диагностическое оборудование 3. Формирование катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления. 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность
Перечень графического материала	Презентация в Power Point

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Кащук Ирина Вадимовна
Социальная ответственность	Романова Светлана Владимировна
Разделы выполненные на иностранном языке	Ажель Юлия Петровна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Формирование катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления.	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. НПЛ ИПЭПТ	Ремнев Геннадий Ефимович	д.т.н		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер НПЛ ИПЭПТ	Смолянский Егор Александрович	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ТМ72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки: 13.04.02 «Электроэнергетика и электротехника»
Уровень образования: магистр
Отделение материаловедения
Период выполнения: 2018/2019 учебный год

Форма представления работы:

магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
Пример заполнения: Разделы/главы ВКР и срок выполнения		
	Литературный обзор	20
	Описание конструкции и основных параметров установки для выполнения экспериментов	30
	Разработка методики формирования катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления.	30
	Финансовый менеджмент, и ресурсоэффективность и ресурсосбережение	5
	Социальная ответственность	5
	Разделы, выполненные на иностранном языке	10
		<i>Сумма: 100 баллов</i>

Составил руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. НПЛ ИПЭПТ	Ремнев Геннадий Ефимович	д.т.н		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер НПЛ ИПЭПТ	Смолянский Егор Александрович	-		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Отделение материаловедения	Жгун Дмитрий Владимирович	к.т.н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 129 страниц, 35 рисунков, 33 таблиц, 40 источников и 1 приложения.

Объектом исследования является проведение экспериментов по формированию и дальнейшему изучению свойств многослойного покрытия катодов твердооксидных топливных элементов. В частности, работа включает в себя нанесение LSC-CGO катода ТОТЭ методом магнетронного распыления в различных режимах. В дальнейшем проводится исследование зависимости электрохимических характеристик топливной ячейки от параметров напыления.

Цель данной работы – разработать технологию нанесения катодных покрытий позволяющую добиться улучшения энергетических показателей.

В ходе исследования было проведено подготовительные работы позволившие провести напыление катодного материала на ячейку, а именно - сборка и монтаж системы для напыления, калибровка нагревательного элемента, измерение толщины покрытия, измерение скорости напыления материала в различных режимах работы магнетронов.

Результатом исследования является комбинированное катодное покрытие полученное методом магнетронного напыления. Методика позволяет получить прирост мощности снимаемой с ячейки ТОТЭ.

ABSTRACT

Graduation qualification work consists of 129 pages, 35 drawings, 33 tables, 40 sources and 1 applications.

The object of research is to conduct experiments on the formation and further study of the properties of multilayer coating of cathodes of solid oxide fuel cells. In particular, the work involves the application of the LFC-CGO SOFC cathode by magnetron sputtering in various modes. Further, a study is conducted of the dependence of the electrochemical characteristics of the fuel cell on the sputtering parameters.

The purpose of this work is to develop a technology for applying cathode coatings that allows for improved energy performance.

In the course of the study, preparatory work was carried out that allowed the sputtering of cathode material to the cell, namely, assembling and mounting the system for spraying, calibrating the heating element, measuring the coating thickness, measuring the spraying rate of the material in various operating modes of the magnetrons.

The result of the study is a combined cathode coating obtained by magnetron sputtering. The method allows to obtain the increase in power gathered from the fuel cell.

Обозначения и сокращения

В настоящей работе использованы следующие обозначения и сокращения:

КПД – коэффициент полезного действия;

TOTЭ – твердооксидные топливные элементы;

ИСЭ – Институт сильноточной электроники;

LSC – кобальтит лантана стронция;

GDC – гадолиний допированный церием;

YSZ – иттрий стабилизированный цирконием.

Оглавление

Введение	11
1 Литературный обзор	12
1.1 Топливный элемент	12
1.2 Принципы работы топливных элементов.	13
1.3 Виды топливных элементов.	15
1.4 Катодные материалы ТОТЭ	20
1.4.1 Перовскитоподобные манганиты лантана	21
1.4.2 Композиты на базе электронно-ионных проводников	22
1.4.3 Кобальт-содержащие перовскиты	24
1.5 Технологии нанесения пленочных покрытий	25
1.5.1 Химические методы.	26
1.5.2 Методы, основанные на испарении мишени	29
1.5.3 Методы, основанные на распылении мишени	32
2 Используемое оборудование	35
2.1 Основное оборудование	35
2.2 Диагностическое оборудование.	39
2.3 Испытательное оборудование.	41
3 Основная часть	44
3.1 Обоснование эксперимента.	44
3.2 Нанесение LSC катода	49
3.3 Нанесение LSC катода с подачей кислорода.	52
3.4 Нанесение LSC катода под углом 75°	56
3.5 Нанесение LSC катода под углом с подачей кислорода	59
3.6 Нанесение композитного катода LSC-GDC-LSC в среде аргона с подачей кислорода	62
3.7 Сравнения результатов эксперимента с зарубежными аналогами	67
4 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	70
5 Социальная ответственность	93
Заключение	109
Список использованных источников	111
Приложение А	114

Введение

Топливные ячейки – электрохимические устройства преобразующие энергию химической связи непосредственно в электрическую энергию. Главным преимуществом данных устройств является экологичность, автономность работы, бесшумность.

Для функционирования ячейкам необходимо водородное топливо и окислитель – часто применяется предварительно нагретый воздух. Результатом реакции является тепло, вода и постоянный ток. Собирая топливные ячейки последовательно возможно создания мощных батарей – стеков.

Ещё одним неоспоримым преимуществом топливных элементов является высокий КПД, только лишь на малых мощностях КПД доходит до 60% вследствие непосредственного преобразования химической энергии топлива в электроэнергию. Применение излишков тепла в теплосетях и на установках высокой мощности теоретически может довести КПД до 80% и выше.

Исследуемым в данной работе классом топливных элементов является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) на основе твердооксидных керамических материалов. На данный момент отработана технология применения высокотемпературных ТОТЭ с рабочей температурой 1000-1200°C. Главным их недостатком является низкая термохимическая стабильность. Решением этой проблемы является снижение рабочей температуры до 600-800°C, недостатком данного решения является рост сопротивления химической реакции и пониженная проводимость.

Наиболее ярко выражен данный эффект в катодах топливных элементов. Решению этой проблемы посвящена данная исследовательская работа. Применяя современные катодные материалы, новые способы формирования катодных слоев можно добиться исследования путей формирования оптимальных катодных покрытий, позволяющих увеличить удельную плотность мощности снимаемой с топливной ячейки.

В работе рассматривается нанесения функционального катодного слоя магнетронным напылением, что должно увеличить проводимость и снизить сопротивление химической реакции, что должно привести к увеличению мощности снимаемой с ячейки ТОТЭ.

1 Литературный обзор

1.1 Топливный элемент

Топливный элемент представляет из себя электрохимическое устройство для трансформации химической энергии топлива в электричество посредством использования электрохимической реакции водородного топлива и кислорода, либо какого-либо другого окислительного агента.

Сообщения о создании первых топливных элементов приходятся уже на 1838 год, однако практическое применение им нашлось лишь спустя столетие, в период освоения космоса человеком. Так, топливные элементы получили широкое применение в областях, где незаменимо их главное преимущество – автономность, портативность и относительная компактность, отсутствие движущихся механических частей в сравнении с традиционным способом выработки электричества посредством использования турбогенераторов и линий электропередач. Так, основное применение топливных элементов на сегодняшний день приходится на системы резервного питания жилых, коммерческих и промышленных объектов, а также на энергоснабжение объектов удалённых от систем центрального электроснабжения в качестве автономного источника питания.

Топливные элементы по своему основному принципу имеют сходство с батарейками – электрическими аккумуляторами, однако, в отличие от них, имеют необходимость в непрерывающейся подаче топлива и окислителя из источников, с целью поддержать течение химической реакции, в то время, как в аккумуляторах химическая энергия производится реагентами, заранее помещёнными в корпус батареи. Теоретически, топливные элементы способны служить для выработки электроэнергии бесконечно долго, до тех пор, пока производится снабжение топливного элемента подходящим топливом. На рис.1, в качестве примера, приведена демонстрационная модель топливного элемента в котором в качестве топлива выступает метанол.

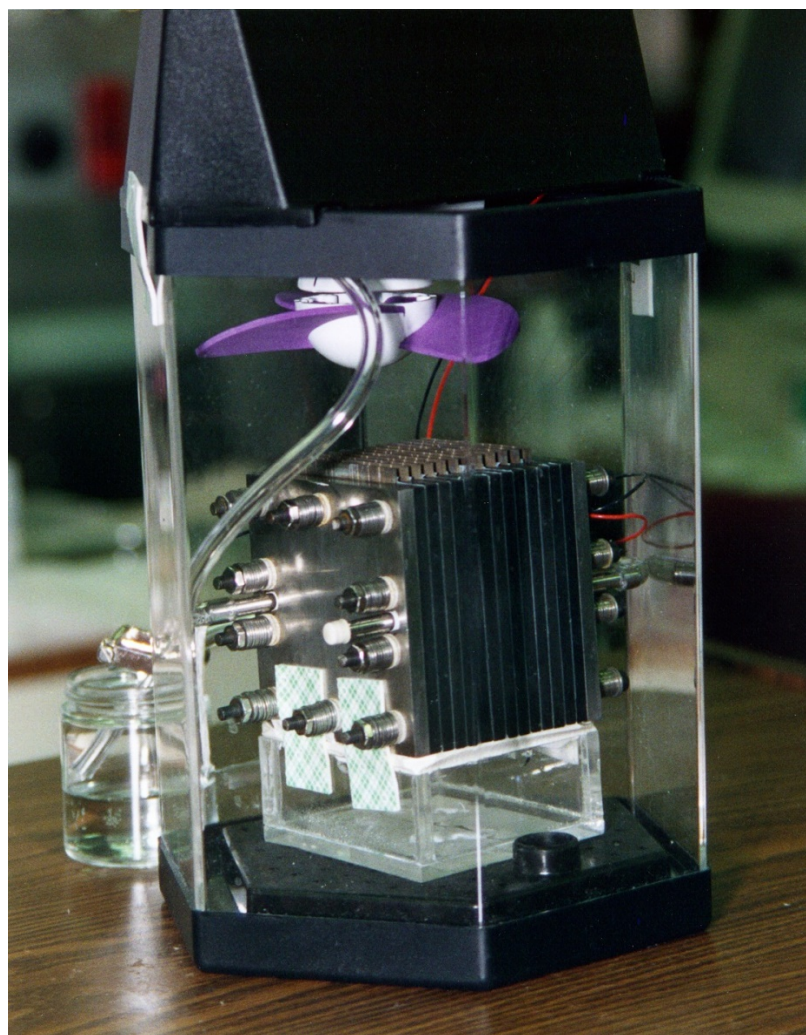


Рисунок 1 – Демонстрационная модель топливного элемента на метаноле

1.2 Принципы работы топливных элементов.

Топливные элементы различаются исполнением и типом, однако имеют некоторые общие элементы и общий принцип работы. ТЭ состоят из трех основных частей: анод, электролит, катод. На поверхностях трёх различных сегментов происходят две реакции – окисления и восстановления. Итогом реакции является расход топлива и выделение воды или углекислого газа, сопровождающееся протеканием постоянного электрического тока, который может быть в дальнейшем использован для питания электрической нагрузки.

Схематическое изображение процессов, протекающих в топливном элементе на водородном топливе показано на рисунке 2.

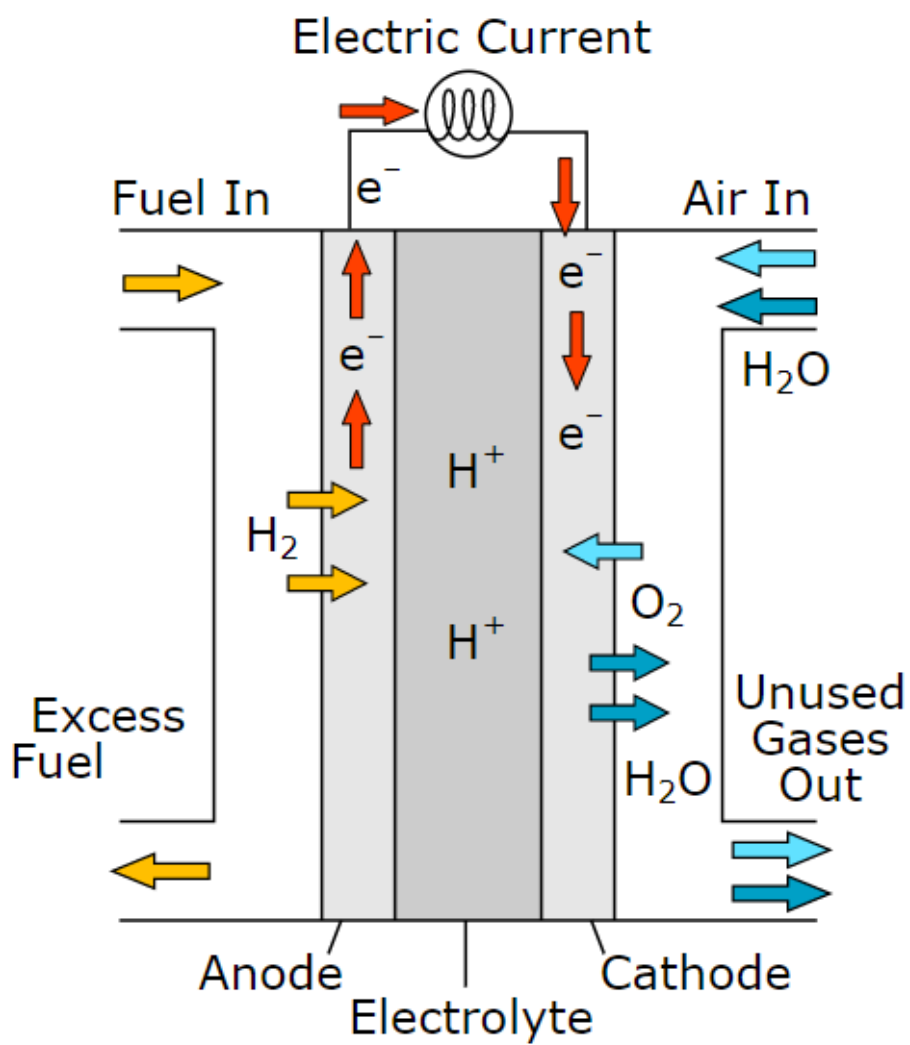


Рисунок 2 – Схема работы ТЭ с протонообменной мембраной

1.3 Виды топливных элементов.

Топливные элементы можно разделить на несколько групп по виду используемого топлива. Так, топливом для ТЭ могут служить:

1. Водород.
2. Газообразные углеводороды.
3. Жидкие углеводороды.

В зависимости от типа используемого электролита, ТЭ разделяются на несколько классов [1]:

1. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ).
2. Топливный элемент с протонообменной мембраной (ПЭМТЭ).
3. Топливный элемент с фосфорнокислотным электролитом (ФКТЭ).
4. Топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ).
5. Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ).

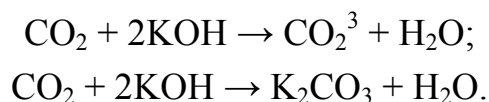
Таблица 1. Сравнение рабочих характеристик ТЭ [2].

Типы ТЭ	ЩТЭ	ПЭМТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
t, °C	Низкая		Средняя	Высокая	
	50-250	30-100	160-200	600-700	600-1000
Топливо	H ₂	H ₂	H ₂ , рифформат	H ₂ , CO, рифформат	H ₂ , CO, CH ₄ , рифформат
КПД, %	≈64	≈58	≈42	≈50	≈66
Электролит	КОН	Полимер	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ / K ₂ CO ₃	Y ₂ O ₃ -ZrO ₂

Щелочные топливные элементы. Иначе данные элементы именуются как Alkaline Fuel Cell в зарубежной литературе. Здесь в качестве электролита выступает раствор воды щелочей с концентрацией порядка 30%. Чаще всего применяется гидроксид калия КОН по причинам высокой проводимости и растворимости в воде его гидроксидов, что уменьшает проблемы с появлением осадка.

Анодная камера заполняется водородом, а катодная – содержит кислород, либо очищенный воздух. Использование чистого кислорода для окисления позволяет повысить эффективность ТЭ, однако возможно применение атмосферного воздуха, если предварительно очистить его от CO_2 в целях недопущения зауглераживания электролита, что является самой главной проблемой работы ЩТЭ на поверхности земли.

Электролит карбонизируется в два этапа и постепенно теряет свою способность проводить ионы, а процессы восстановления кислорода замедляются:



Кроме того, отложения в электролите могут создать препятствия на пути потока ионов и способствовать дальнейшему отравлению и деградации материалов ТЭ. Главной проблемой ЩТЭ является коррозия кислородом и щелочью, низкая надёжность при применении недорогих металлов, дешёвых материалов и атмосферного воздуха.

ЩТЭ предъявляют высокие требования к чистоте окислителя и топлива, участвующих в реакции. Надёжность оставляет желать лучшего из-за химической коррозии жидкого электролита.

Топливные элементы с протонообменными мембранами. Основу данного вида ТЭ составляет мембрана из полимера, обладающая свойствами проводить через себя протоны. Известны в иностранной литературе под названием Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) [1].

На аноде окисляется водород, протоны водорода диффундируют через мембрану в направлении катода, где реагируют с кислородом с образованием воды. Вся система представляет собой мембранно-электродный блок, который способен объединяться в длинные последовательные цепи из таких же блоков.

Главной проблемой данного типа топливных элементов является их высокая цена, обусловленная необходимостью применения дорогостоящих и ограниченных в природе материалов – благородных металлов вроде золота и платины. Топливные элементы из аналогичных материалов имеют на порядки меньший ресурс и плотность мощности при пониженной цене. Кроме того, данный тип элементов очень чувствителен к примесям в топливе, полимерные пластины склонны к образованию микротрещин и отравлению, соединения окиси углерода в данном типе ТЭ не окисляются из-за низкой температуры протекания реакции.

Топливные элементы с фосфорнокислотным электролитом являются первой разработкой в сфере использования топливных элементов. Химические реакции аналогичны реакциям ПЭМТЭ, однако протекают при более высоких температурах около 200 градусов Цельсия и примечательно использование как электролита концентрата фосфорной кислоты. Повышенная температура снижает потребности в чистоте топлива.

В качестве недостатков выступает высокая стоимость конструкции, ограниченный ресурс ТЭ. Необходимо применение сепараторов и платиновых катализаторов реакции, что ведёт к значительному удорожанию ТЭ. Использование не содержащих платину катализаторов приводит к их скорому разрушению во время работы ТЭ.

Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ). РКТЭ характеризуются использованием расплава в качестве электролита, а потому и высокой температурой работы около 650°C. Высокая температура работы данных элементов позволяет применять жидкие углеводороды в качестве топлива [1].

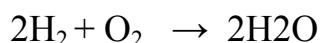
РКТЭ конструируют с термостойкого анода из никель-хрома, а катод выполняется из оксида никеля, электролит представляет собой матрицу с карбонатными расплавами электролитов.

Принцип данных ТЭ основан на передвижении ионов карбонатных с катода на анод сквозь расплав электролита. В качестве топлива используют смесь водорода и СО. Окисление производится газовой смесью кислорода и двуокиси углерода с небольшим содержанием влаги для обеспечения протонного обмена.

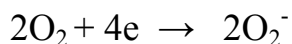
Преимуществами данного ТЭ является высокая надёжность и большой ресурс работы при использовании катодов из оксида никеля, устойчивых к коррозии. Однако, применение катодов, стойких к коррозии, ведёт к уменьшению удельной мощности ТЭ. Кроме того, высокая рабочая температура ведёт к термическому разрушению ТЭ и деградации электролита. При термоциклировании матрица под действием фазовых переходов электролита образует трещины и снижает общую эффективность элемента.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). ТОТЭ работают на температуре порядка 800-1000 градусов Цельсия, что обусловлено их принципом работы [3]. Данные ТЭ состоят из пористого анода, пористого катода, газоплотного электролита. Газоплотный электролит не допускает непосредственного контакта носителя кислорода и водородсодержащего топлива. Твердые электролиты при высоких температурах обладают ионной проводимостью (рис.3), а высокая температура позволяет сообщить необходимую энергию активации для начала химических реакций. В ходе данных реакций происходит протекание постоянного тока и выделение паров воды.

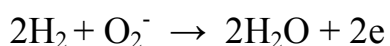
Общая химическая реакция:



На аноде:



На катоде:



Существует несколько вариантов конструкции ТОТЭ, в зависимости от того, какая часть является основой:

1. Электролит-поддерживающая.
2. Катод-поддерживающая.
3. Анод-поддерживающая.
4. Внешняя поддержка ТЭ.

Наиболее распространенной технологией изготовления ТОТЭ включает в себя нанесение электродной пасты на керамический электролит в виде пластины, то есть электролит-поддерживающая конструкция. Электролит-поддерживающая технология изготовления имеет высокие потери на передачу ионов через электролит в связи с его значительной толщиной. Так, около 50% общих омических потерь в ТЭ приходится на один лишь электролит.

Основное преимущество твелооксидных топливных элементов – «всеядность», то есть, высокая температура ТОТЭ позволяет им работать на углеводородных смесях и не подвергаться влиянию монооксида углерода. Кроме того, важным фактором является отсутствие необходимости применять драгоценные металлы – платину, золото и другие. Касательно ресурса, к ТЭ предъявляются следующие требования – общий срок службы не менее 5 лет и снижение мощности на 0,1% через 1000 часов непрерывной работы.

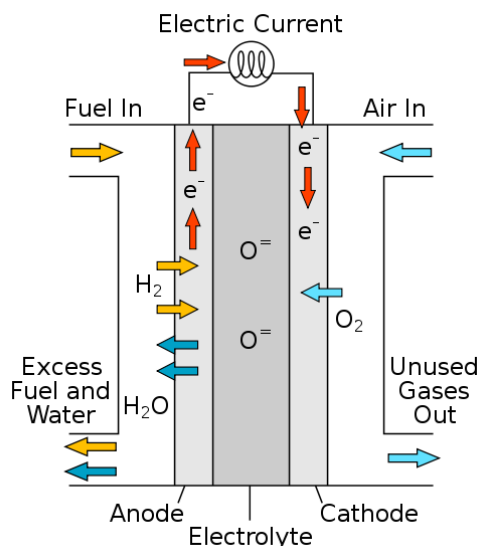


Рисунок 3 – Схема работы ТОТЭ на ионном обмене.

Высокая рабочая температура позволяет повысить коэффициент полезного действия установок на ТОТЭ за счёт использования попутно выделяемой тепловой энергии при работе данного типа ТЭ [2].

Одним из существенным недостатком ТОТЭ является высокая

температура работы. Так высокая температура пагубно сказывается на надёжности системы по причине ускоренной деградации рабочих поверхностей под воздействием высокой температуры, что приводит к снижению эффективности работы ТЭ с течением времени.

В связи с этим, исследовательской группой была поставлена задача по снижению рабочей температуры ТОТЭ до температур порядка 700 градусов Цельсия, что позволит значительно повысить срок эффективной службы элементов.

На сегодняшний момент, на испытаниях опытных образцов была достигнута рабочая температура в 750°C. Были отработаны методики сборки и эксплуатации стеков на анодной подложке.

Твердооксидные топливные элементы и их рабочие характеристики в значительной мере зависят от выбранных материалов для их создания.

Электролит является чрезвычайно важным компонентом. Данный элемент ответственен за ионный транспорт между электронами, разделяет окислительные и восстановительные реакции. Электролит в ТОТЭ препятствует внутреннему переносу электронов, что приводит к возможности снятия тока на внешнюю систему. В качестве электролита применяются диоксид циркония ZrO_2 , допированный Y_2O_3 , иначе YSZ. Отличительной особенностью является его относительная дешевизна и низкая реакционная способность к кислороду.

Основным материалом для анодов хорошо заявили себя керметы Ni-YSZ. Они обладают высокой электронной, ионной проводимостью, высокой каталитической активностью в реакции окисления с водородом. Также у керметов относительно низкая цена. Применяя модификацию поверхности анода с помощью GDC, увеличивается химическая стабильность никелевых анодов и замедляется их зауглераживание. О материалах катодов будет рассказано ниже и более подробно.

1.4 Катодные материалы ТОТЭ

На стороне катода твердооксидного топливного элемента протекает реакция восстановления кислорода. Данный процесс можно описать по основным пунктам, как [4]:

- адсорбция молекул кислорода на поверхности катодного материала (или электролита);
- диссоциация молекул адсорбированных на атомы;
- восстановление кислорода до ионов и их внедрение в вакантные

позиции кристаллической структуры оксида.

Первые две реакции происходят независимо от природы материала, однако последняя зависит от рода материала и его свойств. Главным образом это относится к роду проводимости материала.

Проводимость материала может быть смешанной, то есть включать кислород-ионную и электронную, либо же проводимость преимущественно электронная. В зависимости от этого последняя стадия восстановления кислорода происходит на поверхности катода (в случае со смешанной проводимостью) или на трехфазной границе материала. Под трехфазной границей при этом подразумевается пространство в котором соприкасаются поверхности катода, электролита и газовой фазы. Скорость катодной реакции определяет такая величина, как сопротивление границы катода и электролита R_{η} . Данная величина напрямую влияет на пригодность того или иного материала в качестве материала для ТОТЭ.

Восстановлению кислорода на трехфазной границе предшествует стадия диффузии к этой границе по поверхностям электролита и катода. Данная реакция свойственна для стандартных катодных материалов на основе лантана, стронция, оксида марганца – LSM. Если же проводимость материала смешанная, то можно говорить о внедрении ионов кислорода структуру катодного материала и дальнейшем их транспорте до границы катода и электролита.

1.4.1 Перовскитоподобные манганиты лантана

Материалы на основе перовскитоподобных соединений LSM являются стандартными, наиболее изученными материалами для ТОТЭ. LaMnO_3 имеет искаженную структуру перовскита, а также преимущественно электронную проводимость 80 См/см при температуре 800 градусов Цельсия.

Допирование в материал катионов стронция увеличивают данную проводимость и каталитическую активность материала. Содержание стронция при этом можно варьировать (см. таблицу 1), в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ максимум проводимости наблюдается при $x=0.5$, однако достаточным считается содержание допанта $x=0.1$. Кроме того, увеличение количества Sr сопровождается активностью в отношении электролита (YSZ) и увеличением коэффициента термического расширения.

Таблица 2. Электропроводность и КТР $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Содержание допанта x	Электропроводность при 800°C, См/см	КТР, $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$
0	83	12,5
0,1	120	11,2
0,2	190	11,3
0,3	178	11,7
0,4	320	12,6

Увеличение проводимости происходит за счёт роста концентрации катионов Mn^{4+} с увеличением содержания Sr^{2+} . Катионы марганца при этом выступают в роли электронных дырок. Изменение КТР, несмотря на увеличение с ростом соотношения La/Sr, относительно невелико, что позволяет применять данный катодный материал в сочетании с YSZ, GDC, LSGM.

Основным недостатком является низкое значение кислород-ионной проводимости. Так, при $x > 0.3$ и $800^\circ C$, она не превышает значений порядка 10^{-4} См/см. Диффундирование кислорода в объеме LSM протекает медленно, поэтому реакция протекает в зонах трёхфазной границы. Снижение рабочей температуры в сочетании с низким коэффициентом диффузии ведёт к росту поляризационных потерь в катодах из LSM. [2]

Уменьшения поляризационных потерь достигают:

- созданием композитов с материалом электролита для увеличения кислород-ионной проводимости и инертными добавками для предотвращения растрескивания и спекания;
- инфильтрация катализаторов для улучшения скорости межфазного обмена кислородом.

Кроме снижения электрохимической активности с понижением рабочей температуры и затруднительного взаимодействия с электролитом, ещё одним недостатком применения данных материалов является поверхностное отравление катионами хрома, диффундируемыми из стальных биполярных пластин. Это приводит к росту сопротивления и механическим дефектам в структуре.

Преимуществом материалов из LSM является их высокая химическая стабильность по отношению к большинству твёрдых диэлектриков. Например, химическое взаимодействие с YSZ с образованием непроводящих фаз $SrZrO_3$ и $La_2Zr_2O_7$ происходит при температурах выше $1200^\circ C$. [2]

1.4.2 Композиты на базе электронно-ионных проводников

Как было сказано ранее, стадия восстановления ионов кислорода может происходить и на его поверхности, если материал обладает свойствами смешанной кислород-ионной проводимости. Важным свойством перовскит-подобных структур является существование кислородных вакансий, способствующих кислород-ионной проводимости. Сопротивление границы катод/электролит в катодах со смешанной проводимостью возможно охарактеризовать моделью Адлера-Лейна-Стила:

$$R_\eta = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)ac_0^2 Dk'}},$$

где F – константа Фарадея, $\tau, \varepsilon, \alpha$ – геометрические параметры электрода (извилистость пор, пористость, отношение площади поверхности к объёму), c_0 – концентрация кислородных вакансий, D – коэффициент самодиффузии кислорода, k' – коэффициент поверхностного обмена кислорода.

Применяя данную модель, можно оценить пригодность оксидного материала для использования в качестве катода в ТОТЭ, применяя параметры, зависящие от кристаллической структуры и химического состава, то есть – коэффициенты самодиффузии ионов кислорода и поверхностного обмена. Основываясь на данных, полученных использованием данной модели, было получено, что D для катодного материала смешанной проводимости должно быть не менее $10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. [4]

Кроме химических свойств следует учитывать и то, что важным требованием катодных материалов является близость КТР катода и твёрдого электролита.

Таблица 3. Сравнение КТР катодных материалов и твердых электролитов в диапазоне температур 25-900°C.

Соединение	КТР, $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$
LaMnO ₃	10,7
La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	11,7
LaFeO ₃	9,5
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	15,4
LaCoO ₃	21
LaNiO ₃	13,2
La ₂ CuO ₄	12,3
Электролиты TOTЭ	
8YSZ	10,8
20GDC	12,8
LSGM	12,4

Значения КТР для катодов смешанной проводимости оказывается близким к КТР электролитов, за исключением материалов на основе соединений кобальта. Соединения на основе железа при этом являются наиболее доступными. Стоимость оксидов Co, Ni, Mn, Fe меняется в соотношении 10:6:2:1 соответственно.

1.4.3 Кобальт-содержащие перовскиты

Как упоминалось выше, соединения кобальта обладают высоким КТР. Это обусловлено химическими свойствами – с ростом температуры происходит значительный рост кислородной нестехиометрии, что приводит к росту среднего радиуса катионов кобальта. Несмотря на ограниченную термомеханическую совместимость, катоды на основе Co находят применение в качестве материалов для среднетемпературных TOTЭ.

Это обусловлено тем, что твёрдые растворы LaSrCoO (LSC) имеют электропроводность выше 1000 См/см при рабочей температуре порядка 800-1000°C, высокий коэффициент самодиффузии кислорода и высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Высокую эффективность катодных материалов на основе кобальтитов подтверждают исследования Исследовательского центра Юлиха. [5]

При этом, критическим недостатком являются реакционная способность к диоксиду циркония. Данная проблема решается нанесением защитного подслоя GDC, устойчивым к взаимодействию с кобальтсодержащими оксидами. Однако длительное функционирование TOTЭ ведёт к диффузии катионов через защитный слой. Кроме того, рассматриваются варианты частичного замещения кобальта на другие катионы – марганца, железа, никеля, меди.

Наиболее известными материалами в качестве альтернативы LSM являются LaSrCoFeO (LSCF). Другим материалом на основе допированных кобальтсодержащих перовскитов является BaSrCoFeO (BSCF).

1.5 Технологии нанесения пленочных покрытий

Тонкопленочные покрытия представляют из себя материал нанесенный толщиной порядка от нанометров до микрометров. Контролируемое нанесение тонких пленок является основой многих высокотехнологичных отраслей. В том числе нашлось применение тонких пленок и в создании ячеек ТОТЭ. В частности, исследовательской группой ТПУ было проведено исследование нанесения тонкопленочного электролита. В контексте НИР данная технология связана с нанесением катодного функционального слоя.

Интерес к тонким пленкам в том числе возникает и по причине существования эффектов, связанных с электропроводностью, химической активностью, значениями термодинамических параметров, существующих лишь в квазидвухмерных системах. Микроструктура пленки может значительно отличаться от структуры объемного материала того же состава, при этом их свойства в значительной степени определяются их морфологией.

Так структурные дефекты в массивных материалах не оказывают значительного влияния на свойства, в тонких пленках же это может кардинально влиять на поведение материала. Кроме структурных дефектов шероховатость поверхности также оказывает значительное влияние.

В ТОТЭ структурные дефекты приводят к нарушению функционирования системы, разрушению материалов ячейки. Шероховатость поверхностей контактирующих слоев в значительной степени влияет на сопротивление ячейки и снимаемое с ячейки напряжение и, соответственно развиваемую стеклом мощность.

Сами технологии можно разделить на физические, химические, электрохимические. Наибольшее распространение получили физические методы нанесения пленок.

Процесс нанесения пленки физическими методами включает следующие основные стадии [6]:

- генерация газовой фазы;
- направленный массоперенос частиц вещества от источника к подложке;
- конденсация частиц на поверхности подложки и образование пленочного покрытия.

Необходимым условием физического осаждения пленок является создание в рабочей камере высокого вакуума для того, чтобы обеспечить транспорт атомов к подложке и исключить их взаимодействие с частицами газовой фазы. Поэтому физические методы получения пленок называют также вакуумными.

Под вакуумом понимают среду, содержащую газ при давлении значительно ниже атмосферного. Вакуум характеризуется соотношением

между длиной свободного пробега молекул газа λ и характерным размером сосуда d . При низком вакууме ($p > 10^2$ Па) средняя длина свободного пути молекул λ значительно меньше характерного размера сосуда d , т. е. $\lambda \ll d$. Молекулы при этом испытывают постоянные столкновения друг с другом. При столкновении со стенками сосуда молекулы газа адсорбируются на них. В условиях низкого вакуума на стенках сосуда постоянно имеется слой адсорбированных молекул.

Средний вакуум ($p = 10^2 \div 10^{-2}$ Па) характеризуется тем, что средняя длина свободного пути молекул λ приблизительно равна характерному размеру сосуда d , т. е. $\lambda \approx d$.

В высоком вакууме ($p = 10^{-2} \div 10^{-7}$ Па) средняя длина свободного пути молекул λ значительно больше характерного размера сосуда d , т. е. $\lambda \gg d$.

Чем выше требуемый уровень вакуума, тем сложнее оборудование для его создания и контроля, а также для проведения технологических операций в вакуумной камере. Высоковакуумная техника представляет собой сложные дорогостоящие приборы. Потому себестоимость пленок, осажденных физическими (вакуумными) методами, особенно если они не автоматизированы, достаточно высока.

Вакуумные методы осаждения пленок отличаются способами генерации газовой фазы, режимами и условиями массопереноса и пленкообразования. Основными механизмами перевода атомов твердофазной мишени в газовую фазу являются термическое испарение и ионное распыление мишени высокоэнергетичными ионами или атомами. Газовые потоки, генерируемые методами испарения и распыления, характеризуются различными значениями энергии частиц, степени ионизации, плотности потоков; поэтому пленки, полученные из распыленных или испаренных частиц, отличаются структурой и, соответственно, свойствами.

Отдельно можно рассмотреть технологии нанесения химическим методом. После приготовления химических растворов, возможно их нанесение с помощью центрифугирования, трафаретной печати, распылительного пиролиза. При этом могут применяться специальные жидкостные растворы. Однако достижения толщины наносимого покрытия в доли микрометра невозможно при применении данного способа. Отличительной особенностью является отсутствие необходимости в вакууме.

1.5.1 Химические методы.

Нередко для получения покрытий используют суспензии, представляющие собой взвесь мелкодисперсной твердой фазы в жидкой среде. Для приготовления суспензии сначала готовится мелкодисперсный порошок состава, соответствующего составу покрытия. Поэтому такие методы получения покрытий называют порошковыми.

Порошок смешивается с жидкой дисперсионной средой, это может быть вода, этанол, другие органические жидкости или их смеси. Полученную

суспензию наносят на подложку методами трафаретной печати, центрифугирования или распылительного пиролиза после чего спекают при высокой температуре. Режим термообработки во многом определяет микроструктуру покрытия. Химических превращений на подложке или в непосредственной близости от нее не происходит, однако представляется целесообразным рассматривать его вместе с химическими растворными технологиями, поскольку в них используется общий принцип получения пленки из жидкой среды и, в основном, те же методы нанесения покрытий. [6]

Порошковый метод часто используется для получения пленок твердооксидных электролитов, а также электродов ТОТЭ. Поскольку размер частиц твердой фазы сравнительно велик (доли микрометра), то и толщина получаемых порошковым методом покрытий довольно большая, она, как правило, составляет несколько микрометров.

Для нанесения катодных материалов может применяться метод трафаретной печати (рис. 4). Принцип действия заключается в закреплении пластины с трафаретом из сетки известной частоты, нанесении пастообразного жидкого золь на трафарет и продавливания ракелем пасты сквозь трафарет.



Рисунок 4. Способ нанесения с помощью трафаретной печати

После нанесения слоя катодной пасты, ячейки направляются на спекание в печь для образования равномерного слоя катода на топливном элементе.

Применяя метод трафаретной печати возможно получение слоев покрытия толщиной от 10 мкм. Кроме того, метод отличается универсальностью материалов, на которое можно наносить покрытие.

Метод распылительного пиролиза является распространенным способом формирования газовой фазы. Он представляет из себя распыление на разогретые подложки аэрозолей, содержащих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов сложных или простых оксидов с помощью специальных распылителей с последующим транспортом капель аэрозоля с потоком несущего инертного или реактивного газа, иначе – методом распылительного пиролиза (Aerosol Assisted CVD, Spray Pyrolysis) [7]. При попадании в горячую зону растворитель испаряется из капель аэрозоля, образуются пары прекурсора, которые осаждаются на подложке. Данный способ позволяет использовать и нелетучие соединения, снизить температуру в

реакционной камере, что особенно важно при использовании полимерных подложек, является технологически простым и экономичным.

В методе распылительного пиролиза процесс осаждения состоит из трех основных стадий: превращения раствора в аэрозоль (распыление), транспорта частиц аэрозоля к подложке и разложения прекурсора на поверхности подложки [8,9]. Схема процесса осаждения пленки методом распылительного пиролиза представлена на рис. 5.

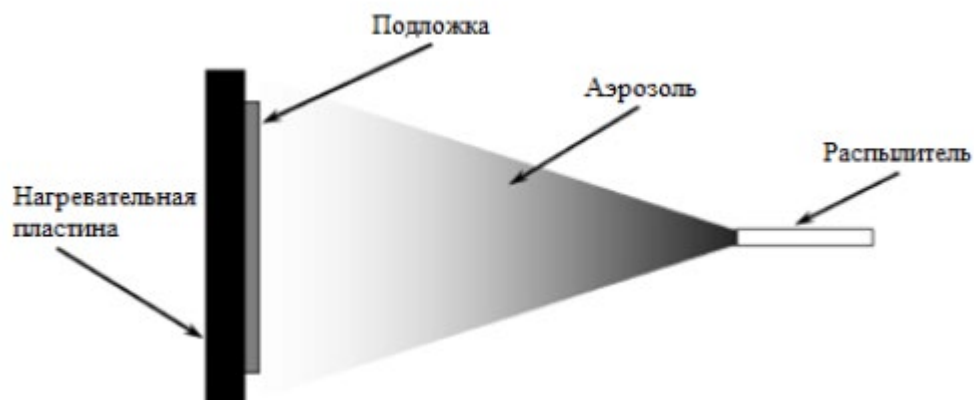


Рисунок 5. Схема процесса осаждения пленки методом распылительного пиролиза

Само распыление аэрозоля может осуществляться ультразвуковыми, пневматическими и электростатическими методами.

Метод центрифугирования используется для получения тонких пленок на плоских подложках. Процесс нанесения золя методом центрифугирования схематично представлен на рис. 6. Капля раствора (золя) наносится в центр медленно вращающейся или неподвижной подложки. Затем подложка начинает вращаться с высокой угловой скоростью, в результате чего под действием центробежной силы капля растекается по поверхности. При вращении одновременно происходит интенсивное испарение жидкой фазы из раствора.

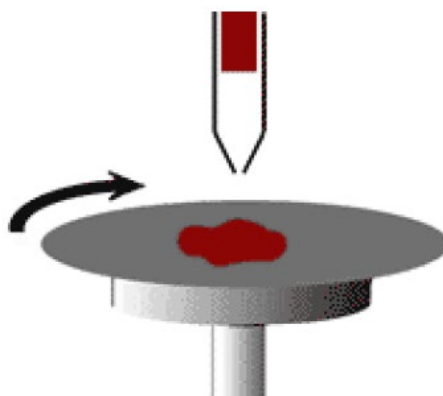


Рисунок 6. Схема процесса нанесения золя методом центрифугирования

При центрифугировании толщина и однородность пленок зависят от вязкости, состава золь, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от параметров процесса – скорости вращения центрифуги, температуры, влажности окружающей среды.[10,11]

1.5.2 Методы, основанные на испарении мишени

В настоящее время существует множество способов генерации газовой фазы путем испарения источника материала пленки, среди них распространенными для нанесения катодных материалов являются: электронно-лучевое испарение, лазерное испарение.

Электронно-лучевое испарение (Electron Beam Physical Vapor Deposition).

В основе метода лежит принцип испарения материала мишени-анода за счет воздействия на него потока электронов, эмитируемого катодом электронно-лучевого испарителя. Поток электронов фокусируется на мишени при помощи магнита. Электронный луч нагревает мишень до температуры плавления, а затем и испарения. Испарение происходит в высоком вакууме (до 10^{-8} Па), что обеспечивает высокую чистоту процесса. Материал мишени обычно закладывают в тигель, либо испарение осуществляют из жидкой лунки массивной мишени, что исключает загрязнение материалом тигля. Принципиальная схема осаждения пленок методом электронно-лучевого испарения представлена на рис. 7.

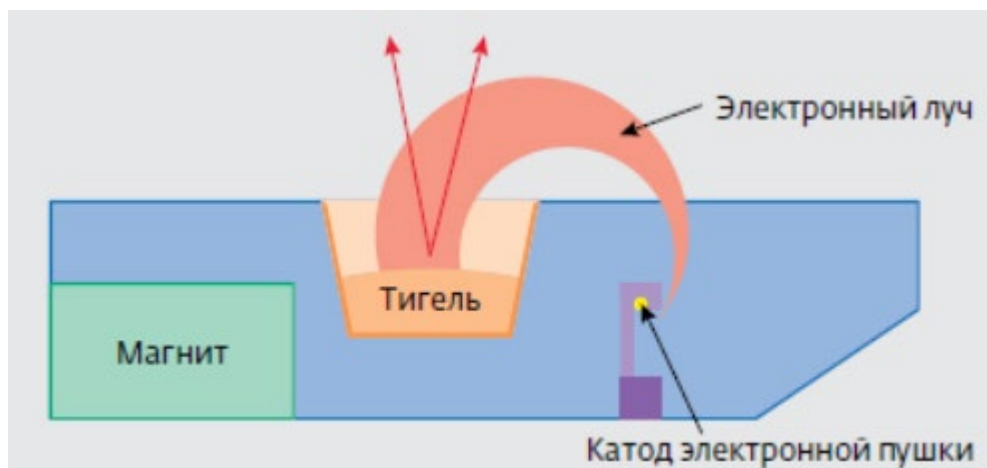


Рис. 7. Схема электронно-лучевого испарителя

Преимущества электронно-лучевого испарения обусловлены тем, что энергия подводится непосредственно к поверхности мишени, где формируется поток пара. В зоне действия электронов может развиваться температура до 10000°C . Благодаря этому возможно получать пленки тугоплавких металлов – тантала, молибдена и др.

При электронно-лучевом испарении капельная фаза практически отсутствует, т. к. нагревается поверхность мишени. Особенностью данного

метода является то, что подложки не нагреваются в процессе испарения, т. к. они располагаются на большом расстоянии от испарителя (30–40 см).

Метод позволяет варьировать скорость осаждения пленки от 1 нм до нескольких микронетров в минуту. Эффективность использования материала мишени достаточно высока по сравнению с другими методами. Пленки, полученные с помощью электронно-лучевого испарения, имеют хорошую адгезию.

Данным методом получают покрытия из сплавов металлов, полупроводников и даже диэлектриков. При нанесении пленок сложного химического состава испарение вещества проводится в контролируемой газовой атмосфере, что позволяет избежать химического распада испаряемого вещества за счет выделения летучих компонентов.

Электронно-лучевое испарение применяют при изготовлении термостойких металлокерамических защитных покрытий для самолетов и лопастей турбин, коррозионно- и износостойких покрытий из TiC и TiB₂ для режущих инструментов, нанесения тонких пленок TiO₂, ZrO₂, SiO₂ и HfO₂ в оптических приборах, солнечных элементах и датчиках, для получения высококачественных эпитаксиальных пленок в микроэлектронике.

Метод электронно-лучевого испарения успешно применяется для получения пленок твердооксидных электролитов. [12-15] Морфологию пленки можно контролировать, варьируя режим напыления.

К недостаткам электронно-лучевого испарения следует отнести [16]:

- высокое ускоряющее напряжение (порядка 10 кВ);
- вследствие затрат энергии на образование вторичных электронов низкий КПД установок (до 25% энергии первичного пучка), нагрев тигля, рентгеновское и УФ-излучение;
- при бомбардировке наносимых пленок вторичными электронами генерацию радиационных дефектов;
- по сравнению с магнетронным напылением низкую стехиометрию пленок;
- вследствие низкой энергии осаждаемых частиц плохую адгезию тонких пленок к основе;
- зарядение напыляемой поверхности статическим зарядом, который может вызвать пробой по пленке и нарушить ее адгезию;
- невысокую производительность.

Лазерное испарение (Pulsed Laser Deposition).

Метод основан на использовании монохроматического электромагнитного (лазерного) излучения для воздействия на мишень, приводящего к уносу вещества с ее поверхности. Этот процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием лазерного излучения и возникающего плазменного факела получил название «лазерная абляция», а плазменный факел называется абляционной лазерной плазмой. Напыление может проводиться как в условиях сверхвысокого вакуума, так и в контролируемой газовой атмосфере, например, в присутствии кислорода при получении пленок оксидов.

В результате локального нагрева мишени происходит испарение, абляция, образование плазмы и даже расслаивание (разрушение) мишени. Под воздействием излучения из мишени вылетают атомы, молекулы, электроны, ионы, кластеры, расплавленные макрочастицы (капли) вещества. К образованию капельной фазы приводят особенности процесса нагрева и испарения материала мишени интенсивным лазерным излучением, сопровождающегося неравномерным нагревом материала в пятне фокусировки, взрывным вскипанием жидкой фазы, расплескиванием расплава под воздействием паровой фазы высокого давления, а также конденсация пара на стадии разлета плазменного факела. [17] Размер капель и их количество зависят от свойств материала мишени и режимов лазерного воздействия.

Конденсация капельной фазы на поверхности подложки резко ухудшает морфологию и физико-химические свойства пленки, поэтому капли устраняют с помощью, например, механических фильтров. Схема метода представлена на рис. 8.

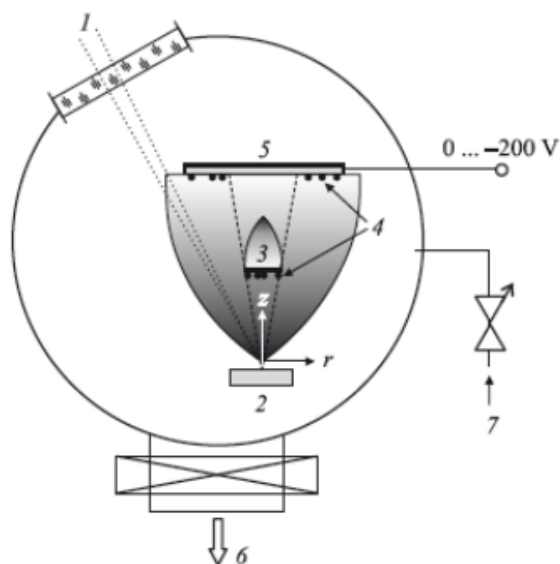


Рис. 8. Схема импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана 1 – лазерный луч, 2 – мишень для лазерного испарения, 3 – экран, 4 – капли, 5 – подложка для осаждения покрытий, 6 – вакуумная камера и система откачки, 7 – система напуска инертного газа

Главным недостатком применения метода лазерного осаждения является малая площадь нанесения покрытия. Данный фактор затрудняет массовое производство ячеек ТОТЭ и больше подходит для лабораторных испытаний.

1.5.3 Методы, основанные на распылении мишени

Методы нанесения пленок, основанные на распылении мишени, классифицируют на ионно-лучевые и ионно-плазменные. Характерной особенностью ионно-лучевых методов является отсутствие необходимости подачи на распыляемую мишень электрического потенциала; выбивание атомов мишени происходит под действием бомбардировки ее поверхности ионными пучками определенной энергии. При ионно-плазменном распылении мишень находится в сильно ионизированной плазме под отрицательным потенциалом относительно плазмы.

Технология ионно-лучевого распыления (Ion Beam Sputtering).

Технология (рис. 9) заключается в распылении мишени заданного состава направленным потоком ионов и последующем осаждении распыленных частиц на нагретой до определённой температуры подложке. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек. Процесс осуществляется в вакууме ($10^{-3} - 10^{-2}$ Па). Для бомбардировки используются ионы инертного газа, как правило, аргона, которые направляются к мишени в виде концентрированного потока с энергией 1–10 кэВ.

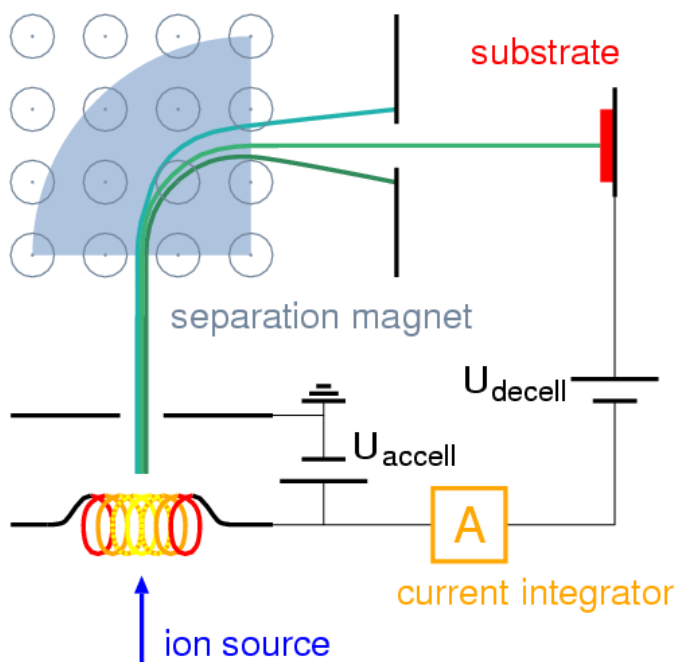


Рисунок 9. Установка ионно-лучевого распыления с масс-сепаратором

Достоинством метода ионно-лучевого распыления является возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы (пластики, фоторезисты), так как процесс нанесения реализуется при низких температурах. Кроме того, поскольку ионный луч формируется вне камеры с подложкой, давление непосредственно над подложкой может быть очень

низким. При ионно-лучевом распылении часто используют сверхвысокий вакуум, что позволяет получать сверхчистые пленки.

С помощью данного метода получают пленки твердооксидных электролитов. Так, сообщается об осаждении пленок YSZ данным методом. [18]

Для уменьшения заряда мишени, образующегося при бомбардировке ионами аргона, были применены различные нейтрализаторы из вольфрама и циркония. Выращенные пленки имели текстурированную микроструктуру, причем преимущественная ориентация зерен в пленке зависит от типа нейтрализатора. Данный пример иллюстрирует, насколько чувствительны морфология, а следовательно, и свойства пленки к режиму осаждения.

Магнетронное распыление (Magnetron Sputtering).

При магнетронном распылении (рис. 10) в магнетроне с помощью электрического и магнитного полей плазма локализуется вблизи поверхности катода-мишени, что повышает эффективность распыления. Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность, выбивая частицы материала. Распыленные частицы мишени осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов и осаждаются на стенках вакуумной камеры. [19]

Локализация плазмы вблизи катода позволяет достигать больших плотностей ионного тока при меньших рабочих давлениях и, соответственно, обеспечивать высокие скорости распыления.

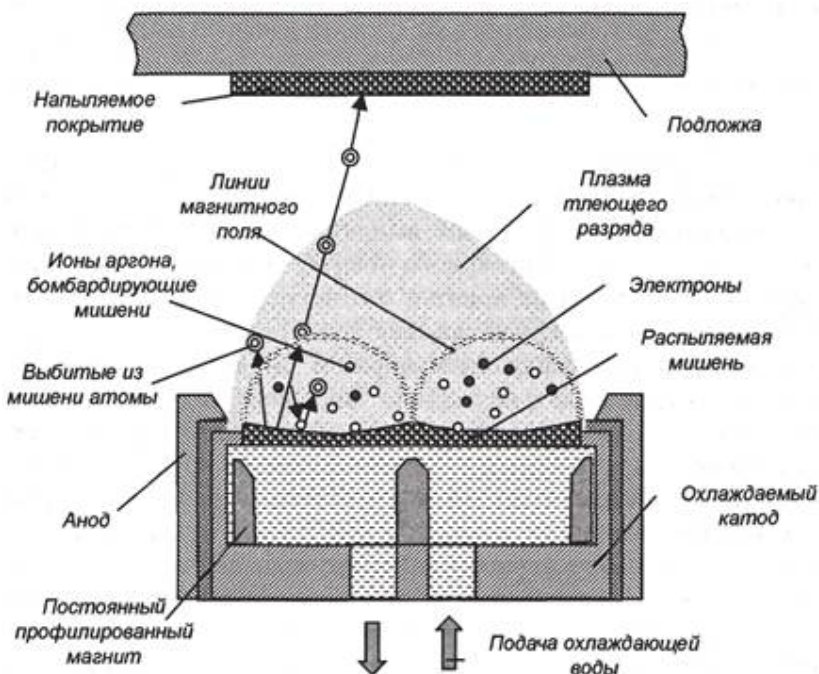


Рисунок 10. Схема магнетронного распыления

В отличие от вышеописанных способов нанесения, магнетронные распылительные системы в отличие от аналогичных вакуумных методов позволяют производить осаждение пленок сложного состава, позволяет использовать тугоплавкие материалы, производить напыление без появления поверхностных дефектов и нарушения непрерывности пленочного покрытия. Кроме того, используя магнетронные распылительные системы, можно избежать появления радиационных дефектов в подложке материала, нет необходимости в разогреве материалов, а использование вакуума и инертных газов в системе способствует снижению степени загрязнения пленок газовыми включениями. Дополнительно, важным преимуществом является возможность нанесения покрытия на несколько образцов одновременно.

Данные аргументы послужили основанием для выбора магнетронного метода распыления в установках, описанных в следующей главе.

2 Используемое оборудование

2.1 Основное оборудование

Нанесение тонкопленочных слоев электролита и катода ТОТЭ производились на учебно-исследовательский комплекс для осаждения покрытий и модификации поверхностей различных материалов (рис 11).



Рисунок – 11. Комплекс для нанесения покрытий

В данном комплексе для нанесения покрытий применяется магнетронная система дуального типа. Данная система представляет из себя два близко расположенных протяженных магнетрона, подключенные к одному источнику питания переменного тока. В процессе работы, магнетроны попеременно представляют из себя катод и анод.

Использование дуальной магнетронной распылительной системы позволяет полностью решить проблему «исчезающего» анода, представляющая из себя покрытие анода диэлектрической пленкой, что приводит к потере анодом собирать электроны из плазмы. Это, в свою очередь, приводит к распылению анода, появлению неоднородности

плотности плазмы вдоль поверхности. Данная проблема ведёт к необходимости механической чистки анодов и уменьшению их срока службы. Слой диэлектрика на аноде быстро распыляется при частоте изменения полярности порядка 40 кГц. В итоге, время непрерывной работы дуальных магнетронов зависит лишь от времени жизни мишени.

Имеется возможность наносить покрытие на несколько пластин одновременно, есть подвижный барабан для реализации равномерного напыления.

Используя собранный в лаборатории комплекс, на анодные пластины напыляется газоплотный слой электролита толщиной порядка 5 мкм (рис. 12).

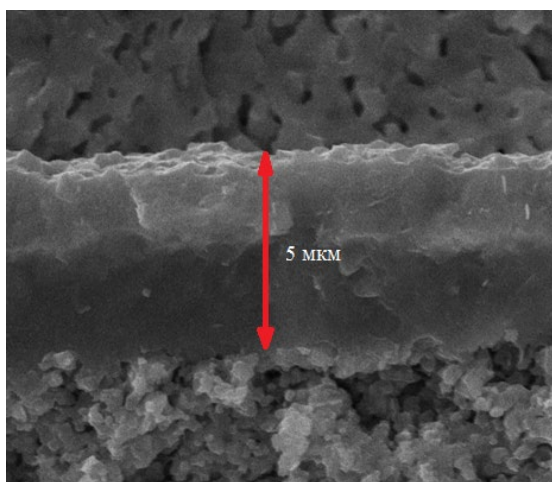


Рисунок 12 – Фото нанесенного слоя электролита

В данной вакуумной камере также смонтирована приставка для нанесения катодного слоя состоящая из двух магнетронов и нагревательной системы подложек для проведения эксперимента по нанесению многослойного покрытия. Приставка даёт возможность регулировать угол напыления а также даёт возможность одновременного нанесения материалов. Затем, с помощью магнетронной распылительной системы (рис. 13) на нанесенную пасту наносится функциональный катодный слой, состоящий из $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$. Это позволяет улучшить существующий электрический контакт, снизить электрическое сопротивление. Подложки в процессе подвергаются нагреву до 400°C для улучшения адгезии.

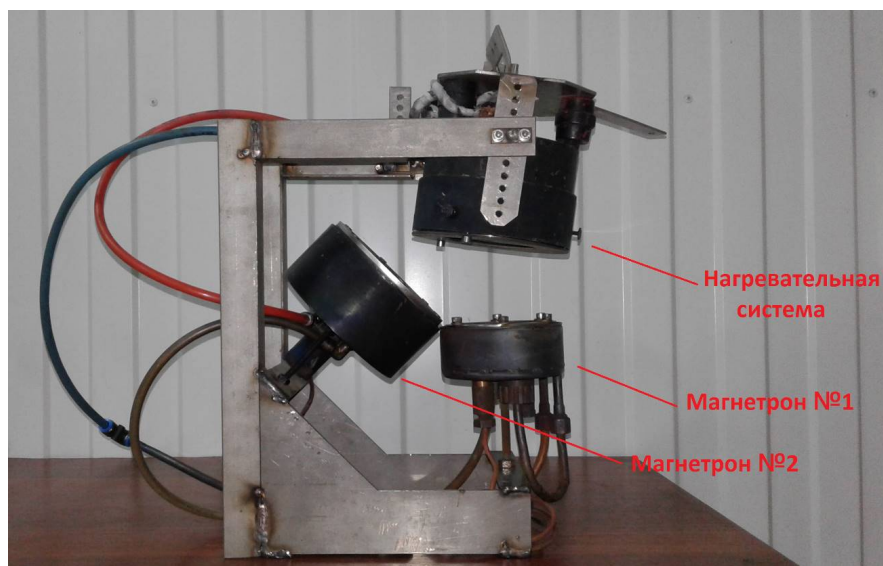


Рисунок – 13. Собранная установка для магнетронного нанесения пленочных покрытий. Магнетрон №1 – с мишенью кобальтита лантана стронция ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$), магнетрон №2 – с мишенью из сплава церия и гадолиния ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$).

Затем, на пластину с напыленным нанесенным электролитом методом трафаретной печати наносится катодная паста.

По причине того, что во время напыления нет возможности измерять температуру подложек, была необходимость в калибровке нагревательной системы (рис. 14) при рабочем давлении в вакуумной камере. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты калибровки нагревательного элемента.

Мощность	Температура, °C	Время нагрева, мин
30%	326	75
40%	350	90
50%	378	105
60%	412	120



Рисунок – 14. Блок управления нагревом ячеек.

Кроме температуры, необходимо также точно знать скорость формирования наносимого покрытия. Для этого измеряется время, за которое происходит напыление, затем измеряется толщина нанесенного покрытия. Сами покрытия наносятся на тестовые образцы из стекла (рис. 15).

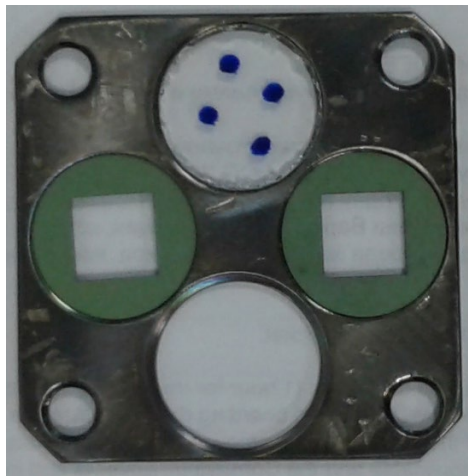


Рисунок – 15. Экспериментальные образцы и маски.

2.2 Диагностическое оборудование.

В то время, как основное оборудование применяется для формирования слоев ячеек ТОТЭ, для успешной и эффективной реализации эксперимента требуется и дополнительное оборудование.

Толщина напыляемого слоя измеряется с помощью интерферометра Линника (рис. 16).



Рисунок – 16. Внешний вид интерферометра Линника.

По результатам исследования напыленных образцов (рис. 17), были получены данные по скорости напыления для имеющихся магнетронов.

Используемое оборудование позволяет определять толщину с погрешность в 20 нм.

Результаты для напыления GDC без вращения в течении одного часа, скорость напыления – 855-875 нм/час. Условия напыления включают в себя подачу аргона 100 мл/мин, кислорода 70 мл/мин, давление в камере $4,6 \cdot 10^{-3}$ Торр, мощность магнетрона 0,5 кВт, напряжение 228 В, ток 2,19 А, частота 80 кГц. Нагрев проведен на 40% мощности.

Результаты для напыления LSC без вращения в течение получаса, скорость напыления – 680-720 нм/час. Условия напыления включают в себя подачу аргона 100 мл/мин, кислорода 70 мл/мин, давление в камере $4,6 \cdot 10^{-3}$ Торр, мощность магнетрона 0,2 кВт, напряжение 260 В, ток 0,7 А, частота 80 кГц. Нагрев проведен на 40% мощности.

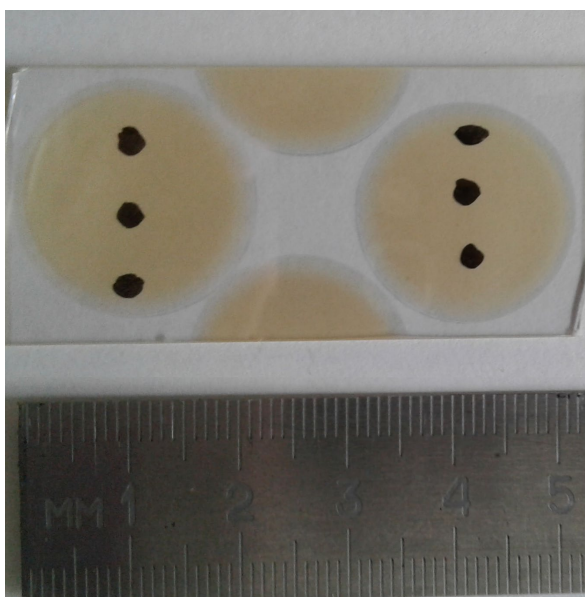


Рисунок – 17. Размеры анализируемых образцов покрытия.

Кроме того, с учетом возможности наличия в покрытии различных фаз вещества существует необходимость определять качественный состав покрытия, чтобы убедиться, что было получено запланированное покрытие.

Анализировать состав покрытия качественно позволяет использование рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 (рис. 18). Он позволяет осуществлять рентгеноструктурный анализа поликристаллических материалов, в том числе проводить: анализ параметров структур, фазовый состав объемных материалов и тонких пленок; управление процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера; работать с электронными базами данных рентгеновских спектров. [20]



Рисунок – 18. Вид рентгеновского дифрактометра.

2.3 Испытательное оборудование.

Для оценки результатов проведенной работы, необходимо произвести испытание ячеек. Топливные ячейки представляют из себя образцы с рабочей площадью в 1 кв. см. (рис. 19).

Рисунок – 19. Испытательный образец топливной ячейки.

Оборудования для испытания представляет из себя высокотемпературную печь (рис. 20), рассчитанную на температуры до 1000°C, чего достаточно для ячеек на ТОТЭ.



Рисунок – 20. Стенд для испытания топливных ячеек:

1 – печь, 2 – источник водорода, 3 – арматура для закрепления образцов, 4 – устройство коммутации газов, 5 – регулятор расхода газа, 6 – воздушный компрессор, 7 – источник питания, 8 – потенциостат и импедансметр.

Источник питания печи имеет регулятор и диапазон регулирования температуры от 20-1300°C. Имеется в регуляторе один канал измерения и канал температуры с дискретностью в один градус. Возможно неограниченное хранение занесенной информации. Регулятор питается от напряжения 220 В тока промышленной частоты. Есть связь с компьютером и возможность вывода данных на экран.

Основой конструкции для крепления образцов (рис. 21) является керамическая трубка из Al_2O_3 диаметром в 20 мм с трубкой для подачи водорода внутри. В качестве уплотнения взято стекловолокно М524–С114, свойства волокна таковы, что при температуре 400°C волокно расплавляется и герметизирует анодную и катодную газовую полость. Токосъемники обеспечивают плотный контакт посредством прижатия пружинами.

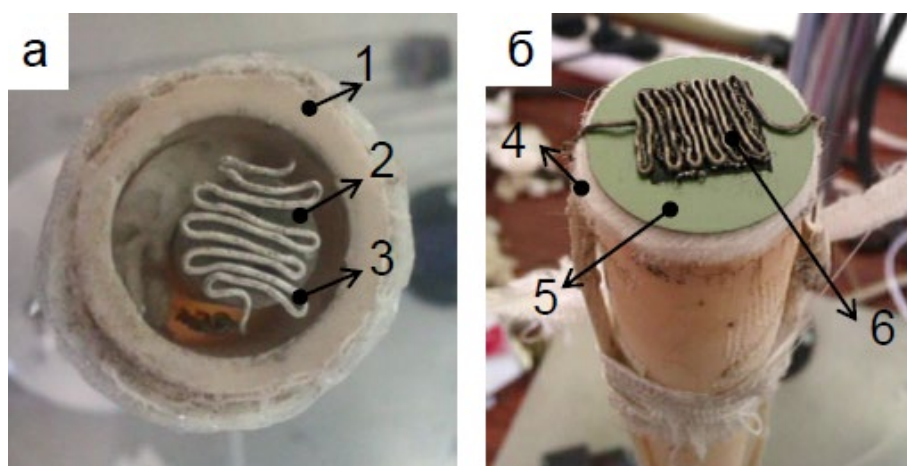


Рисунок – 21. Блок крепления образца: 1 – трубка из керамики; 2 – трубка для подачи H_2 ; 3 – токосъемник с анода из платины; 4 – уплотнительный элемент; 5 – топливная ячейка; 6 – токосъемник с катода из платины.

3 Основная часть

3.1 Обоснование эксперимента.

Актуальность работы:

- при снижении рабочих температур сопротивление растет в большей степени на катодах ячеек;
- катоды на базе кобальтитов лантана стронция (LSC) обладают наивысшей проводимостью в своем классе;
- магнетронное распыление – наиболее подходящий способ для промышленного производства, сочетающий высокое качество наносимого тонкопленочного покрытия и массовость производства;
- экологичность выработки электроэнергии на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ);

Практическая значимость работы: основной проблемой ТОТЭ является высокая температура работы, негативно сказывающаяся на сроке службы топливного элемента вследствие ускорения протекания химических реакций между его составляющими частями. В связи с этим ведутся разработки по снижению рабочей температуры ТОТЭ до диапазона средних температур 600-800°C.

Однако это ведёт к значительному росту сопротивления реакции всех элементов ТОТЭ, в особенности – электролита. [4]

Таким образом, поставлена задача по снижению рабочей температуры топливного элемента посредством увеличения выхода удельной плотности мощности с помощью уменьшения сопротивления и увеличения проводимости катодного слоя.

Значимость данного исследования состоит в создании теоретико-практической базы для проведения дальнейших исследований в области среднетемпературных ТОТЭ. Основанием для изучения являются многочисленные сообщения в иностранных источниках [21-23] о положительных изменениях характеристик ТОТЭ при применении многослойных катодных слоёв.

Данный эксперимент осуществляется нанесением покрытий (рис. 22) нанесенных методом магнетронного распыления с помощью мишеней из кобальтита лантана стронция ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$), и сплава церия и гадолиния ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}$) на топливную ячейку в различных режимах. В работе осуществлен поиск оптимальных режимов формирования катодного слоя ТОТЭ для увеличения плотности мощности снимаемой с ячеек посредством исследования зависимости электрохимических характеристик топливной ячейки от параметров напыления.

Функциональный катодный LSC слой нанесенный магнетронным распылением служит для улучшения условий протекания химической реакции, барьерный GDC слой нанесенный магнетронным распылением служит для изоляции LSC от контакта с YSZ и предотвращения его

химической коррозии, а контактный или токосъемный катодный слой нанесенный методом трафаретной печати осуществляет съем тока с поверхности ячейки.

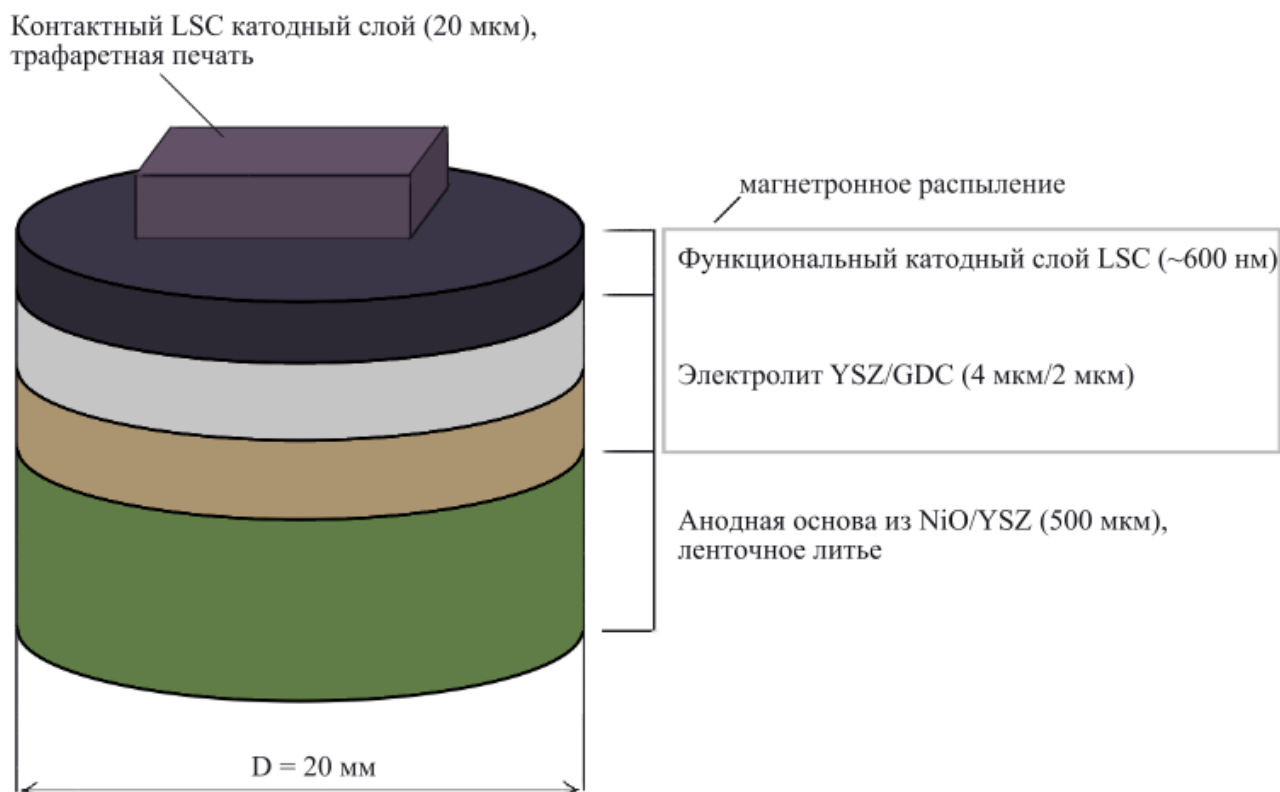


Рисунок 22 – Схематическое представление исследуемой топливной ячейки.

В работе исследовалось создание развитой области межфазного контакта между электролитом и катодом, для повышения эффективности электрохимической реакции на катодной стороне посредством применения функционального катодного слоя и распыления с подачей кислорода в соответствии с моделью Адлера-Лейна-Стила.

Также рассматривалась возможность создания столбчатых структур повышенной пористости посредством распыления под углом 75° .

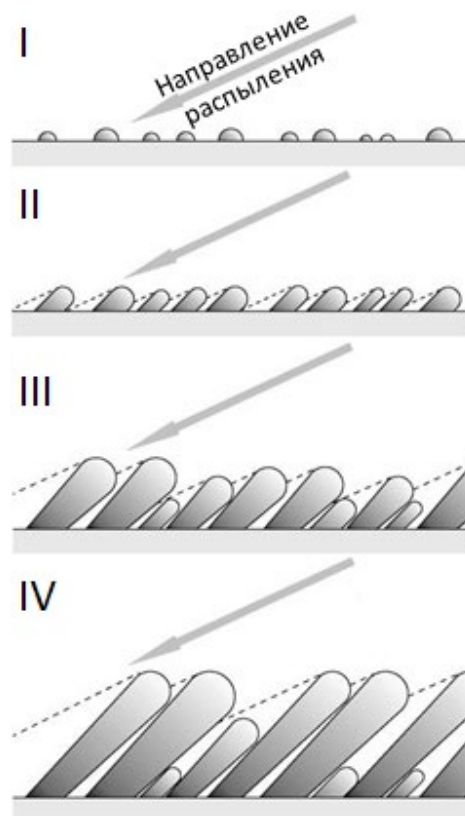


Рисунок 23 – Формирование столбчатых структур магнетронным распылением.

Для сравнения с целью выявления изменений в характеристиках, будут рассмотрены несколько вариантов формирования катодного слоя:

1. Нанесение LSC катода в среде аргона.
2. Нанесение LSC катода в среде аргона с подачей кислорода.
3. Нанесение LSC катода в среде аргона под углом
4. Нанесение LSC катода в среде аргона с подачей кислорода под углом.
5. Нанесение композитного катода LSC-GDC-LSC в среде аргона с подачей кислорода.

Измерение мощности проводится в диапазоне 600-800°C с шагом в 50°C. Измеряемые при этом параметры представляют из себя напряжение холостого хода U_{xx} на обкладках до выхода на рабочий режим и подключения на нагрузку и максимальную электрическую мощность развиваемую ячейкой – P_{max} после выхода на рабочий режим, герметизации испытуемой ячейки плавким герметиком и подачи водородного топлива.

Ниже представлены фото (рис. 23-26) образцов нанесенного покрытия катодного LSC покрытия нанесенного методом магнетронного распыления. На рисунке 25 произведена колоризация слоев для более удобного восприятия. На рисунке 26 представлена толщина функционального слоя LSC катода.

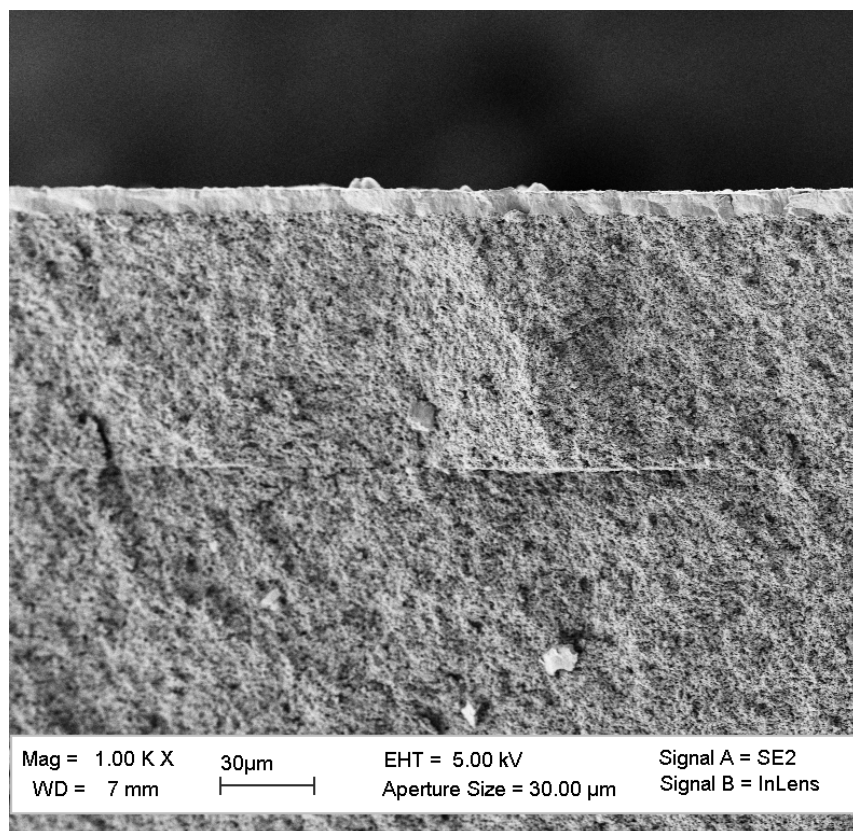


Рисунок 23 – Фото скола ячейки.

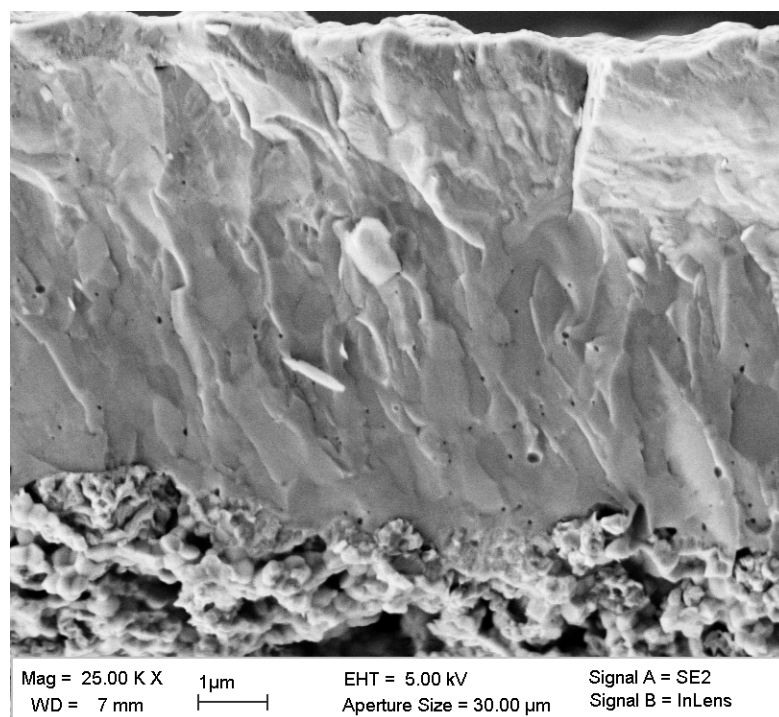


Рисунок 24 – Фото скола ячейки.

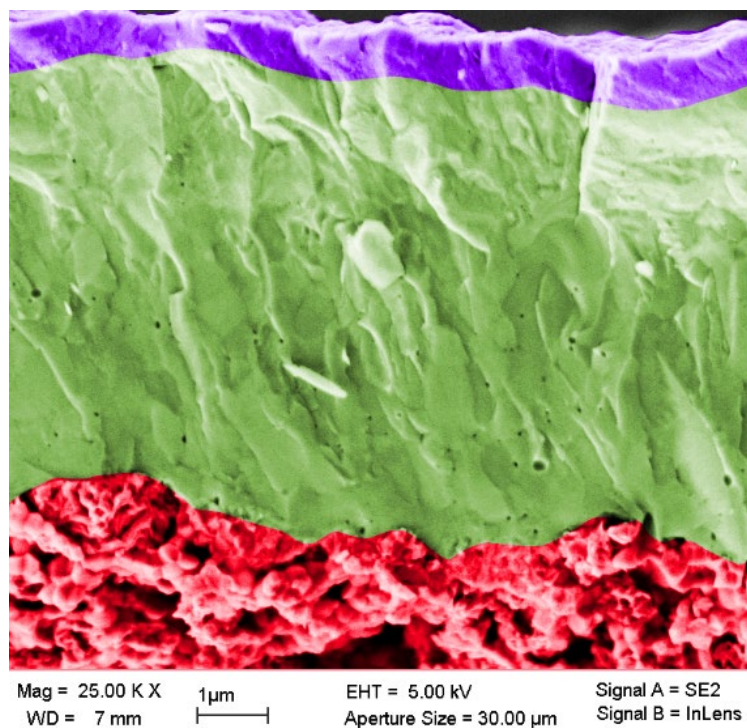


Рисунок 25 – Колоризованное фото скола ячейки:
Синий – LSC катод, зеленый – YSZ/GDC электролит, красный – анод из NiO.

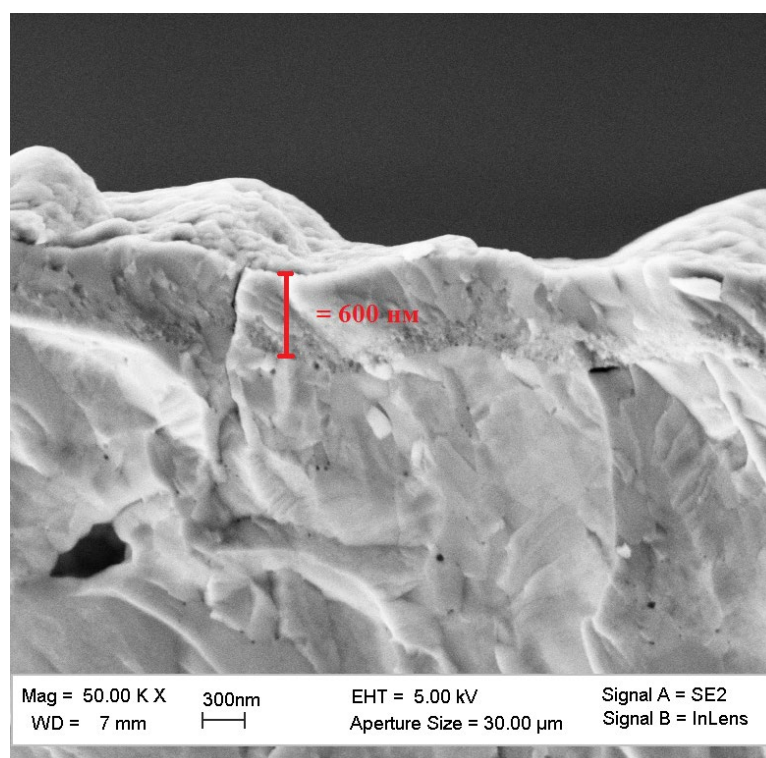


Рисунок 26 – Толщина сформированного катодного слоя.

3.2 Нанесение LSC катода.

Эксперимент проводился посредством испытания образца топлиной ячейки с контактным катодным слоем без нанесения функционального, сравнения результатов с ячейками с нанесенным магнетронным методом распыления функциональным катодным слоем. На основе полученных в таблице 5 результатов была построена зависимость (рис. 26) мощности ячеек от температуры при различной толщине функционального слоя.

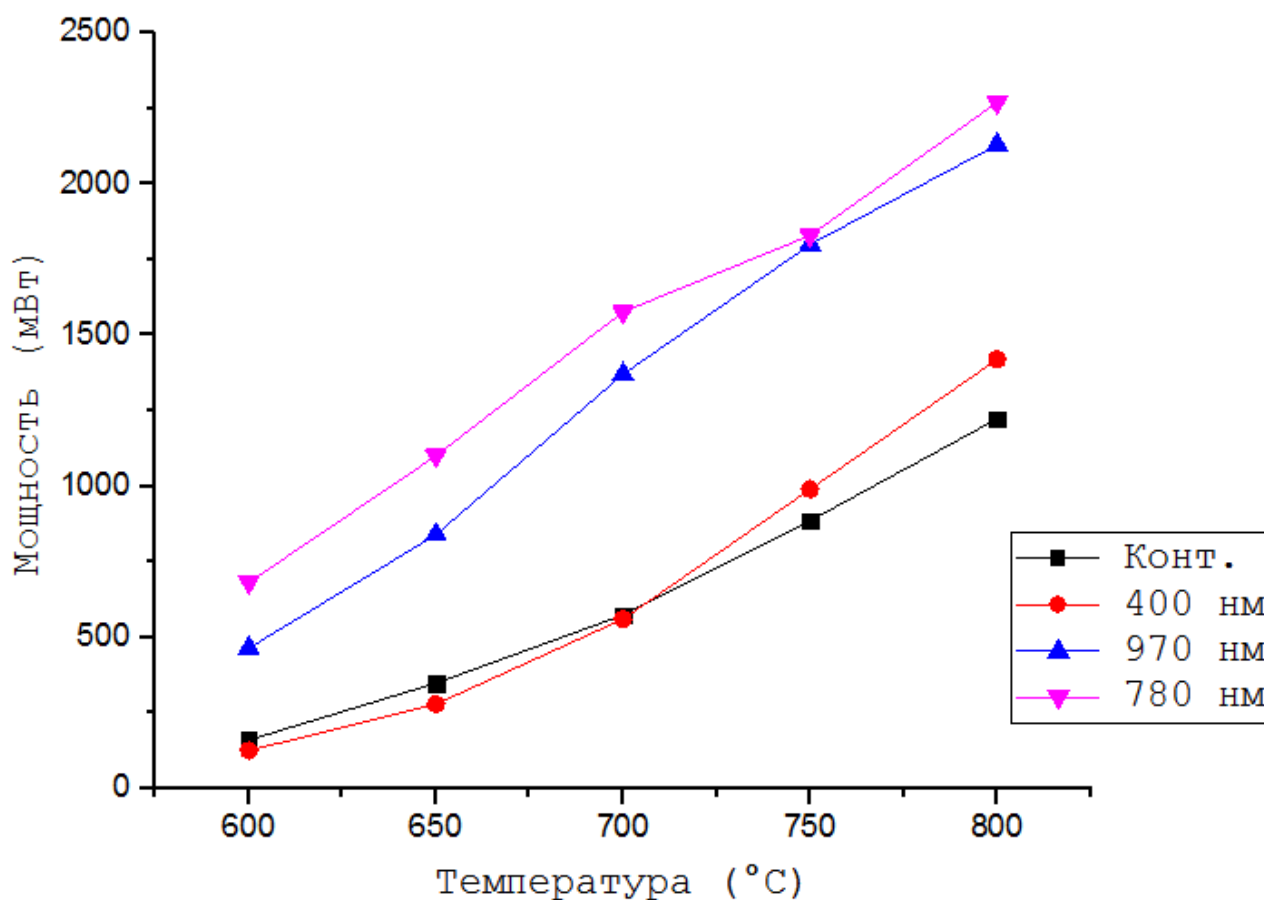


Рисунок 27 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

Таблица 5 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
09.06.18	155	Контактный слой LSC.	$U_{xx}=972 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1223 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1023 \text{ мВ}$ $P_{\max}=886 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1036 \text{ мВ}$ $P_{\max}=574 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1030 \text{ мВ}$ $P_{\max}=348 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1014 \text{ мВ}$ $P_{\max}=160 \text{ мВт}$
18.05.18	158	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,4 \text{ нм}$ Атмосфера – Ar	$U_{xx}=1066 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1420 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1080 \text{ мВ}$ $P_{\max}=990 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1080 \text{ мВ}$ $P_{\max}=560 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1071 \text{ мВ}$ $P_{\max}=279 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1032 \text{ мВ}$ $P_{\max}=125 \text{ мВт}$
13.09.18	171	Контактный + функциональный слой толщиной $d=970 \text{ нм}$ Атмосфера – Ar	$U_{xx}=1018 \text{ мВ}$ $P_{\max}=2130 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1097 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1800 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1099 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1370 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1091 \text{ мВ}$ $P_{\max}=840 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1076 \text{ мВ}$ $P_{\max}=464 \text{ мВт}$
20.09.18	173	Контактный + функциональный слой толщиной $d=780 \text{ нм}$ Атмосфера – Ar	$U_{xx}=1071 \text{ мВ}$ $P_{\max}=2270 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1066 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1830 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1048-1082 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1577 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1084-1053 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1101 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1066-1079 \text{ мВ}$ $P_{\max}=682 \text{ мВт}$

Как показывают результаты, наилучшим образом себя заявило катодное покрытие сочетающее в себе контактный и функциональный слой. Наиболее эффективно ячейки функционировали при температуре равной 800°C, наименее – при температуре 600°C.

Среди покрытий с дополнительным функциональным слоем сформированным в атмосфере без кислорода, наибольшая мощность была развита образцом №173, напряжение холостого хода $U_{xx} = 1071$ мВ, а максимальная электрическая мощность $P_{max} = 2270$ мВт. Таким образом, оптимальная толщина напыляемого функционального слоя, при распылении в атмосфере без кислорода, равна 780 нм.

Сравнивая результаты эксперимента без функционального катодного слоя и с функциональным катодным слоем, можно отследить увеличение в 1,86 раз.

Как было описано ранее, рабочая площадь каждой исследуемой ячейки равна 1 см².

3.3 Нанесение LSC катода с подачей кислорода.

Эксперимент проводился посредством испытания образца топлиной ячейки с контактным катодным слоем без нанесения функционального, сравнения результатов с ячейками с нанесенным магнетронным методом распыления функциональным катодным слоем, но в атмосфере с подачей кислорода. На основе полученных в таблице 6 результатов была построена зависимость (рис. 28) мощности ячеек от температуры при различной толщине функционального слоя.

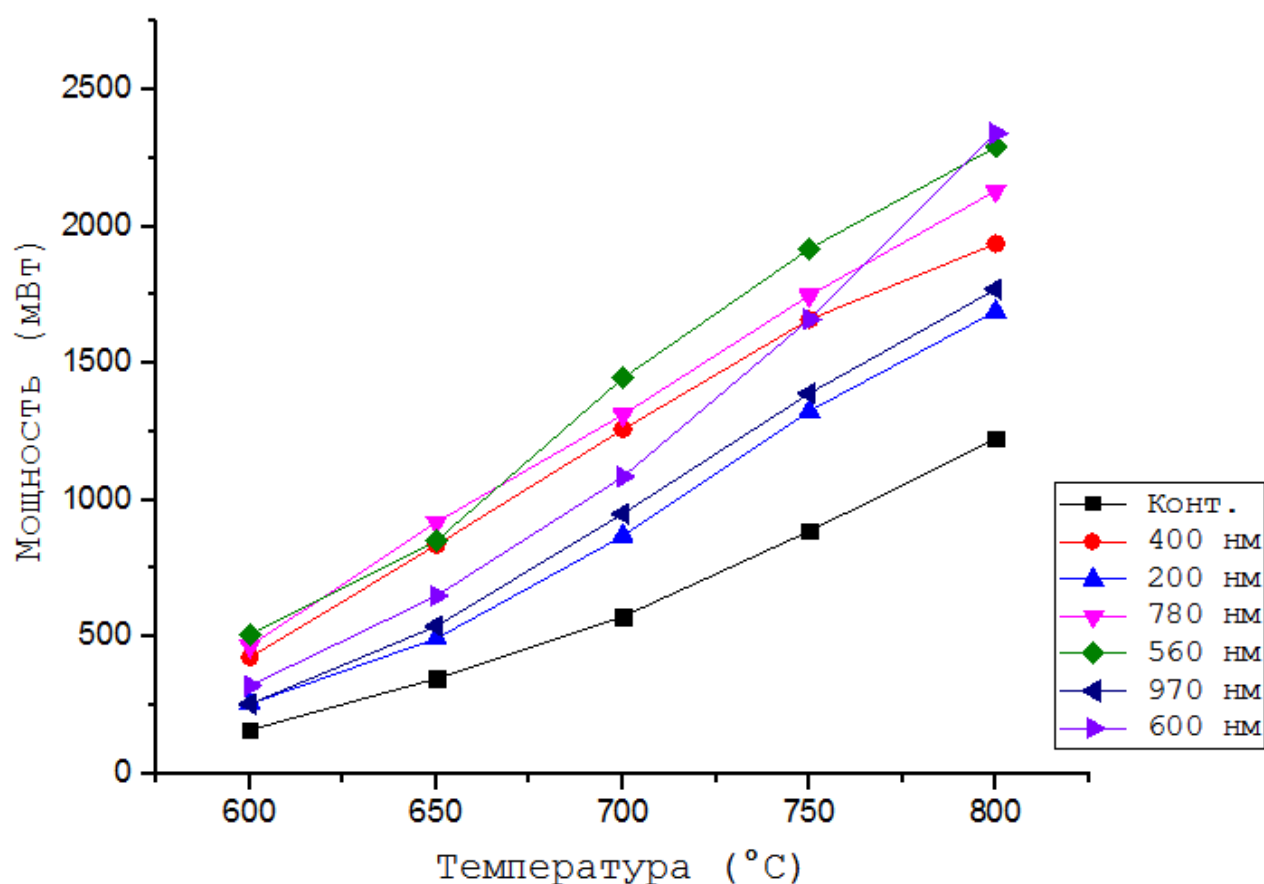


Рисунок 28 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

Таблица 6 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
09.06.18	155	Контактный слой LSC.	$U_{xx}=972 \text{ мВ}$ $P_{max}=1223 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1023 \text{ мВ}$ $P_{max}=886 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1036 \text{ мВ}$ $P_{max}=574 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1030 \text{ мВ}$ $P_{max}=348 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1014 \text{ мВ}$ $P_{max}=160 \text{ мВт}$
13.06.18	163	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,4 \text{ мкм}$ Атмосфера – $\text{Ar}+\text{O}_2$	$U_{xx}=1060 \text{ мВ}$ $P_{max}=1937 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1079 \text{ мВ}$ $P_{max}=1660 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1087 \text{ мВ}$ $P_{max}=1258 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1089 \text{ мВ}$ $P_{max}=836 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1091 \text{ мВ}$ $P_{max}=426 \text{ мВт}$
29.05.18	162	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,2 \text{ мкм}$ Атмосфера – $\text{Ar}+\text{O}_2$	$U_{xx}=1053 \text{ мВ}$ $P_{max}=1689 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1064 \text{ мВ}$ $P_{max}=1325 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1080 \text{ мВ}$ $P_{max}=869 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1087 \text{ мВ}$ $P_{max}=494 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1086 \text{ мВ}$ $P_{max}=256 \text{ мВт}$
---	168	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,78 \text{ мкм}$ Атмосфера – $\text{Ar}+\text{O}_2$	$U_{xx}=1056 \text{ мВ}$ $P_{max}=2130 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1064 \text{ мВ}$ $P_{max}=1748 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1060 \text{ мВ}$ $P_{max}=1312 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1053 \text{ мВ}$ $P_{max}=919 \text{ мВт/}$	$U_{xx}=1014 \text{ мВ}$ $P_{max}=468 \text{ мВт}$
---	169	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,56 \text{ мкм}$ Атмосфера – $\text{Ar}+\text{O}_2$	$U_{xx}=1050 \text{ мВ}$ $P_{max}=2290 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1040 \text{ мВ}$ $P_{max}=1918 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1052 \text{ мВ}$ $P_{max}=1446 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1066 \text{ мВ}$ $P_{max}=851 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1063 \text{ мВ}$ $P_{max}=508 \text{ мВт}$
12.09.18	170	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,970 \text{ мкм}$ Атмосфера – $\text{Ar}+\text{O}_2$	$U_{xx}=1079 \text{ мВ}$ $P_{max}=1770 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1079 \text{ мВ}$ $P_{max}=1390 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1080 \text{ мВ}$ $P_{max}=950 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1080 \text{ мВ}$ $P_{max}=540 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1020 \text{ мВ}$ $P_{max}=255 \text{ мВт}$

Продолжение таблицы 6

18.10.18	182	Контактный + функциональный слой толщиной <u>d=0,600 мкм</u> Атмосфера Ag+O ₂	U _{xx} =1091 мВ P _{max} =2340мВт	U _{xx} =1107 мВ P _{max} =1660мВт	U _{xx} =1104 мВ P _{max} =1085мВт	U _{xx} =1082 мВ P _{max} =650мВт	U _{xx} =1045 мВ P _{max} =322мВт
----------	-----	---	---	---	---	--	--

Как показывают результаты, наилучшим образом себя заявило катодное покрытие сочетающее в себе контактный и функциональный слой. Наиболее эффективно ячейки функционировали при температуре равной 800°C, наименее – при температуре 600°C.

Среди покрытий с дополнительным функциональным слоем сформированным при напылении в атмосфере кислорода, наибольшая мощность была развита образцом №182, напряжение холостого хода $U_{xx} = 1091$ мВ, а максимальная электрическая мощность $P_{max} = 2340$ мВт. Таким образом, оптимальная толщина напыляемого функционального слоя, при распылении в атмосфере кислорода, равна 600 нм.

Сравнивая результаты эксперимента без функционального катодного слоя и с функциональным катодным слоем, можно отследить увеличение электрической мощности в 1,91 раз.

Как и в прошлых экспериментах, рабочая площадь каждой исследуемой ячейки равна 1 см².

3.4 Нанесение LSC катода под углом 75°.

Эксперимент проводился посредством испытания образца топлиной ячейки с контактным катодным слоем без нанесения функционального, сравнения результатов с ячейками с нанесенным магнетронным методом распыления функциональным катодным слоем в среде аргона. Напыление производилось по углом. На основе полученных в таблице 7 результатов была построена зависимость (рис. 29) мощности ячеек от температуры при различной толщине функционального слоя.

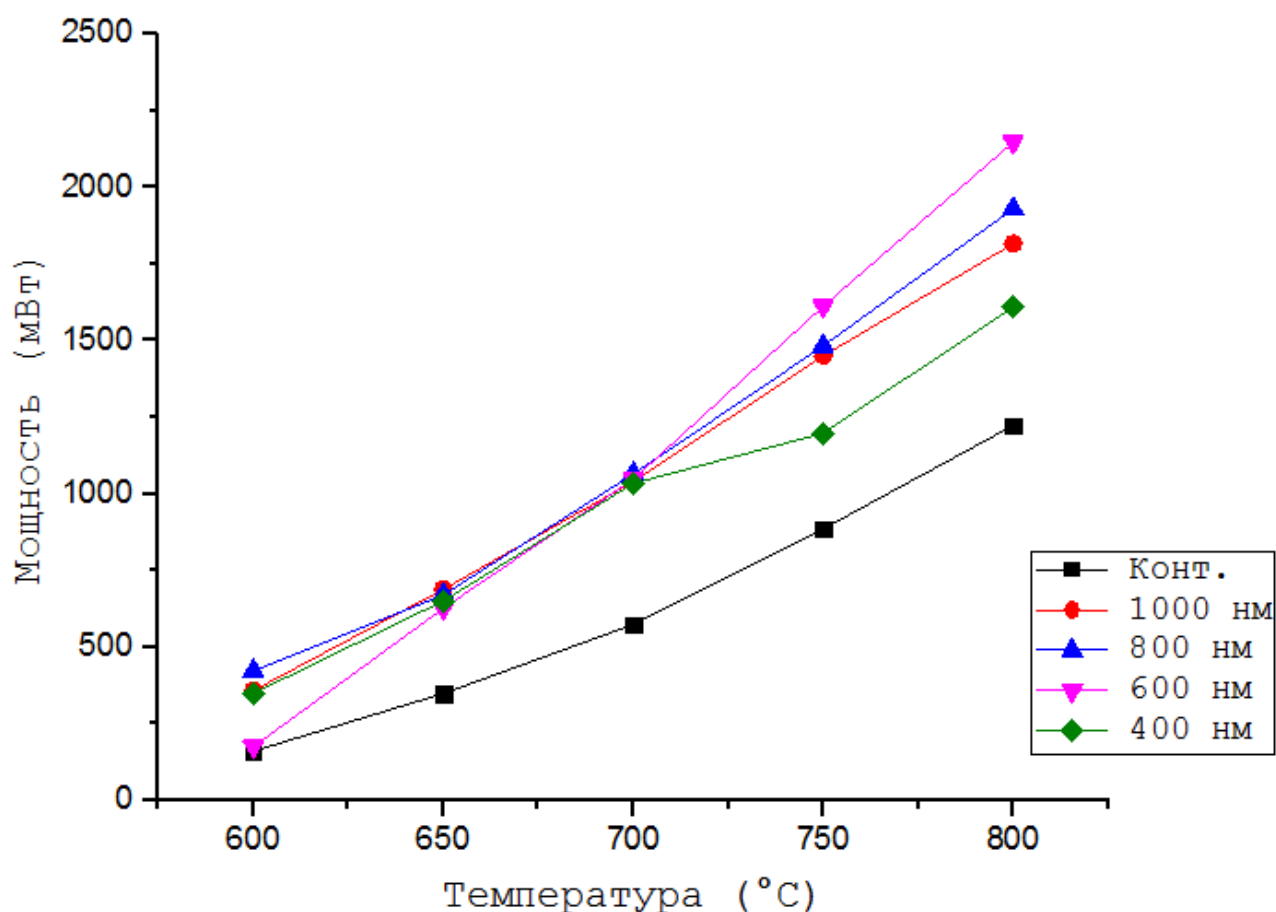


Рисунок 29 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

Таблица 7 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
09.06.18	155	Контактный слой LSC.	$U_{xx}=972 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1223 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1023 \text{ мВ}$ $P_{\max}=886 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1036 \text{ мВ}$ $P_{\max}=574 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1030 \text{ мВ}$ $P_{\max}=348 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1014 \text{ мВ}$ $P_{\max}=160 \text{ мВт}$
29.06.18	165	Контактный + функциональный слой толщиной $d=1 \text{ мкм}$ Атмосфера – Ar Под углом 75° к мишени.	$U_{xx}=1045 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1816 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1050 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1450 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1048 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1040 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1035 \text{ мВ}$ $P_{\max}=688 \text{ мВт}$	$U_{xx}=992 \text{ мВ}$ $P_{\max}=358 \text{ мВт}$
30.05.18	164	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,8 \text{ мкм}$ Атмосфера – Ar Под углом 75° к мишени.	$U_{xx}=1038 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1930 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1053 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1483 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1030 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1065 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1049 \text{ мВ}$ $P_{\max}=670 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1048 \text{ мВ}$ $P_{\max}=422 \text{ мВт}$
28.05.18	161	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,6 \text{ мкм}$ Атмосфера – Ar Под углом 75° к мишени.	$U_{xx}=1086 \text{ мВ}$ $P_{\max}=2148 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1094 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1612 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1104 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1048 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1110 \text{ мВ}$ $P_{\max}=626 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1046 \text{ мВ}$ $P_{\max}=175 \text{ мВт}$
21.05.18	159	Контактный + функциональный слой толщиной $d=0,4 \text{ мкм}$ Атмосфера – Ar Под углом 75° к мишени.	$U_{xx}=1035 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1610 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1061 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1198 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1088 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1034 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1099 \text{ мВ}$ $P_{\max}=650 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1097 \text{ мВ}$ $P_{\max}=349 \text{ мВт}$

Как показывают результаты, наилучшим образом себя заявило катодное покрытие сочетающее в себе контактный и функциональный слой. Наиболее эффективно ячейки функционировали при температуре равной 800°C , наименее – при температуре 600°C .

Среди покрытий с дополнительным функциональным слоем сформированным при напылении под углом 75° в атмосфере без кислорода, наибольшая мощность была развита образцом №161, напряжение холостого хода $U_{xx} = 1086 \text{ мВ}$, а максимальная электрическая мощность $P_{\text{max}} = 2148 \text{ мВт}$. Таким образом, оптимальная толщина напыляемого функционального слоя, при распылении в атмосфере без кислорода под углом 75° к мишени, равна 600 нм .

Сравнивая результаты эксперимента без функционального катодного слоя и с функциональным катодным слоем, можно отследить увеличение электрической мощности в 1,76 раз.

Как и в прошлых экспериментах, рабочая площадь каждой исследуемой ячейки равна 1 см^2 .

3.5 Нанесение LSC катода под углом с подачей кислорода.

Эксперимент проводился посредством испытания образца топлиной ячейки с контактным катодным слоем без нанесения функционального, сравнения результатов с ячейками с нанесенным магнетронным методом распыления функциональным катодным слоем в среде аргона с подачей кислорода. Напыление производилось по углом. На основе полученных в таблице 8 результатов была построена зависимость (рис. 30) мощности ячеек от температуры при различной толщине функционального слоя.

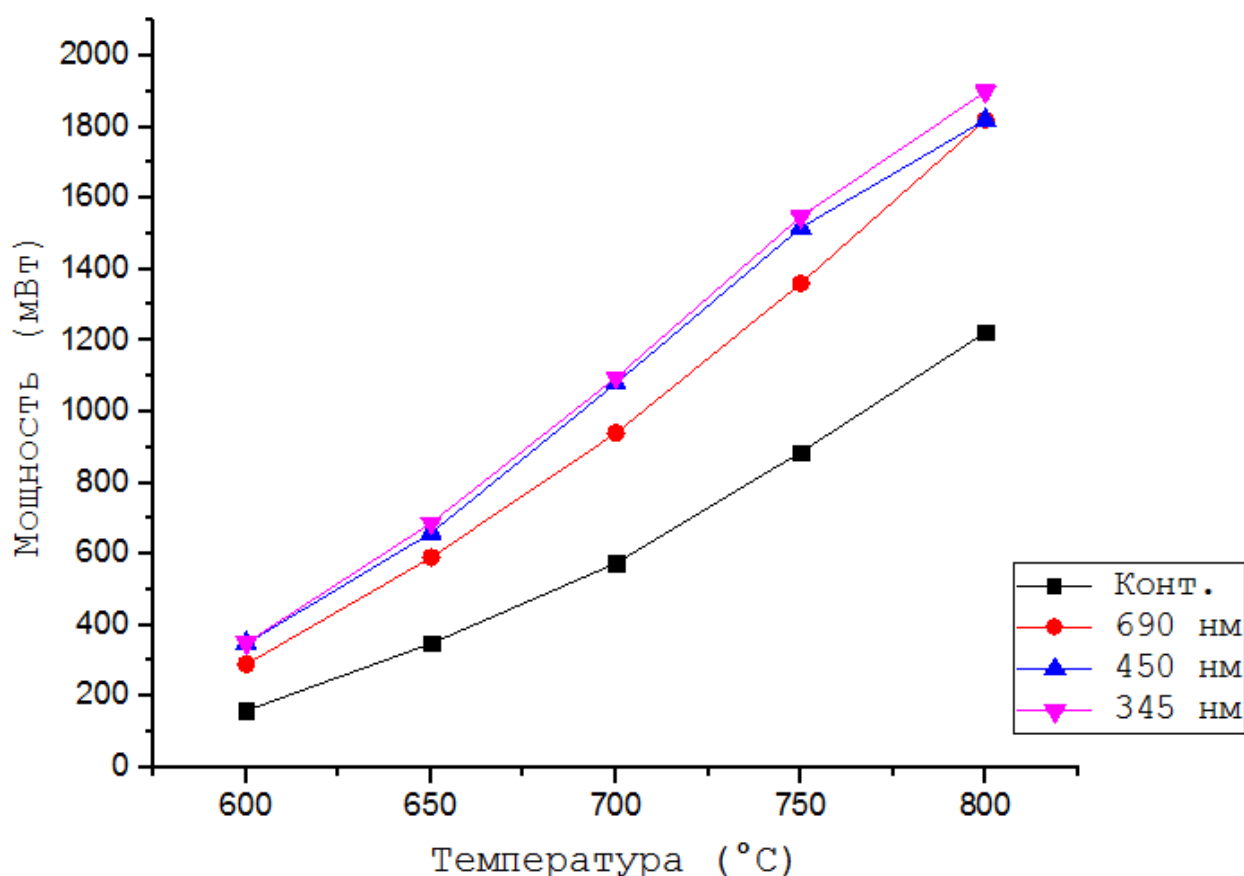


Рисунок 30 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

Таблица 8 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
09.06.18	155	Контактный слой LSC.	$U_{xx}=972 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1223 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1023 \text{ мВ}$ $P_{\max}=886 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1036 \text{ мВ}$ $P_{\max}=574 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1030 \text{ мВ}$ $P_{\max}=348 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1014 \text{ мВ}$ $P_{\max}=160 \text{ мВт}$
31.10.18	189	Контактный + функциональный слой толщиной $d=690 \text{ нм}$ Ag+O ₂ , под углом 75°	$U_{xx}=1112 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1820 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1150-1055 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1360 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1153-1142 \text{ мВ}$ $P_{\max}=940 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1149 \text{ мВ}$ $P_{\max}=590 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1149 \text{ мВ}$ $P_{\max}=290 \text{ мВт}$
01.11.18	190	Контактный + функциональный слой толщиной $d=450 \text{ нм}$ Ag+O ₂ , под углом 75°	$U_{xx}=1104 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1820 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1120 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1517 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1133 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1080 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1142 \text{ мВ}$ $P_{\max}=659 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1141 \text{ мВ}$ $P_{\max}=348 \text{ мВт}$
02.11.18	191	Контактный + функциональный слой толщиной $d=345 \text{ нм}$ Ag+O ₂ , под углом 75°	$U_{xx}=1116 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1900 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1133 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1548 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1139 \text{ мВ}$ $P_{\max}=1096 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1147 \text{ мВ}$ $P_{\max}=687 \text{ мВт}$	$U_{xx}=1148 \text{ мВ}$ $P_{\max}=350 \text{ мВт}$

Как показывают результаты, наилучшим образом себя заявило катодное покрытие сочетающее в себе контактный и функциональный слой. Наиболее эффективно ячейки функционировали при температуре равной 800°C , наименее – при температуре 600°C .

Среди покрытий с дополнительным функциональным слоем сформированным при напылении под углом $75-80^{\circ}$ в атмосфере с кислородом, наибольшая мощность была развита образцом №191, напряжение холостого хода $U_{xx} = 1116$ мВ, а максимальная электрическая мощность $P_{\max} = 1900$ мВт. Таким образом, оптимальная толщина напыляемого функционального слоя, при распылении под углом 75° к мишени в атмосфере с подачей кислорода, равна 600 нм.

Сравнивая результаты эксперимента без функционального катодного слоя и с функциональным катодным слоем, можно отследить увеличение электрической мощности в 1,55 раз.

Как и в прошлых экспериментах, рабочая площадь каждой исследуемой ячейки равна 1 см^2 .

3.6 Нанесение композитного катода LSC-GDC-LSC в среде аргона с подачей кислорода.

На основании результатов проведенных ранее в п. 3.2-3.6 экспериментов, было принято решение проводить распыление катодных материалов на ячейку ТОТЭ в среде аргона с подачей кислорода под прямым углом.

В условиях нехватки анодных пластин и ограничения по времени, кроме ячеек производства лаборатории ТПУ, было принято решение использовать топливные ячейки с электролитом напыленным в лаборатории ИСЭ.

Используя результаты ячеек с электролитом ИСЭ (табл. 11), была создана ячейка с электролитом производства ТПУ оптимальной толщины (табл. 12).

На основе данных результатов из таблицы 11 был построены кривые мощностей (рис. 31) при различной температуре и толщине функционального покрытия ячеек с электролитом производства ИСЭ.

Затем, на основе данных результатов из таблицы 11 был построены кривые мощностей (рис. 32) при различной температуре и толщине функционального покрытия ячеек с электролитом производства ТПУ.

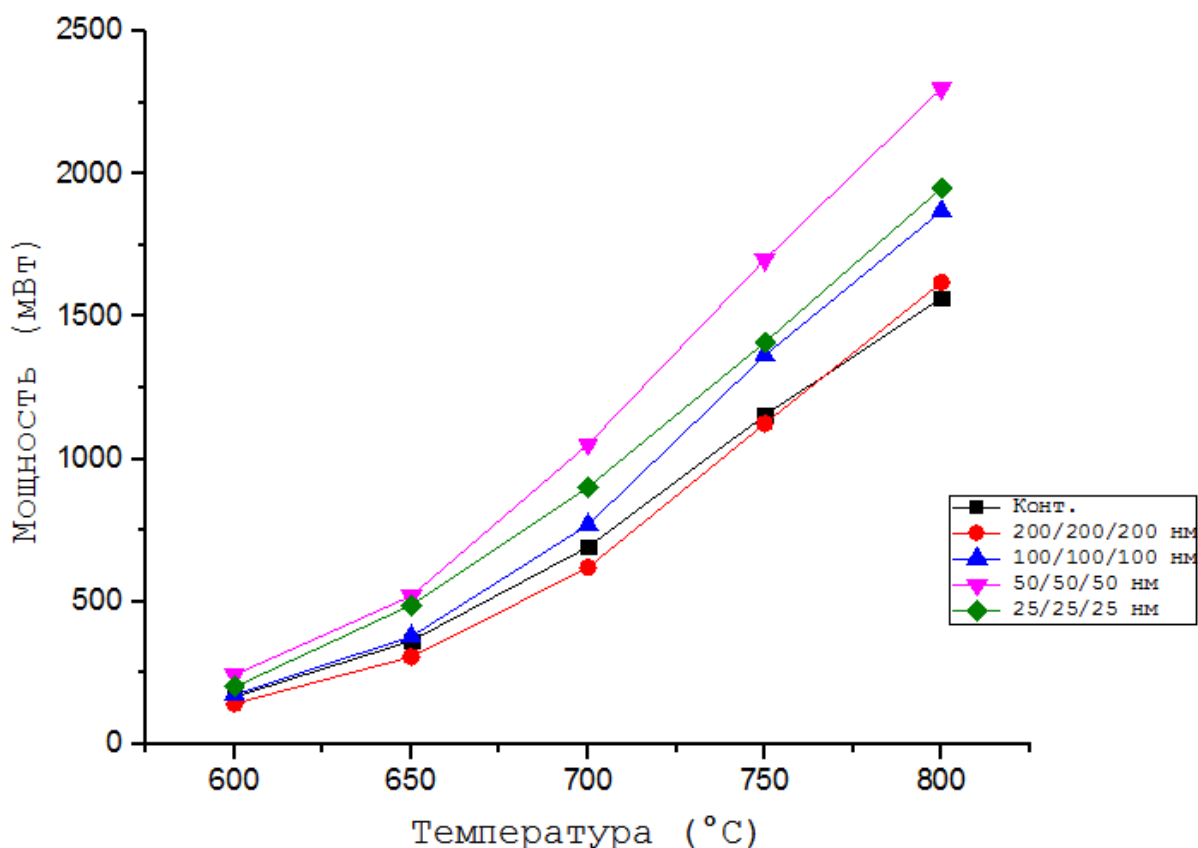


Рисунок 31 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

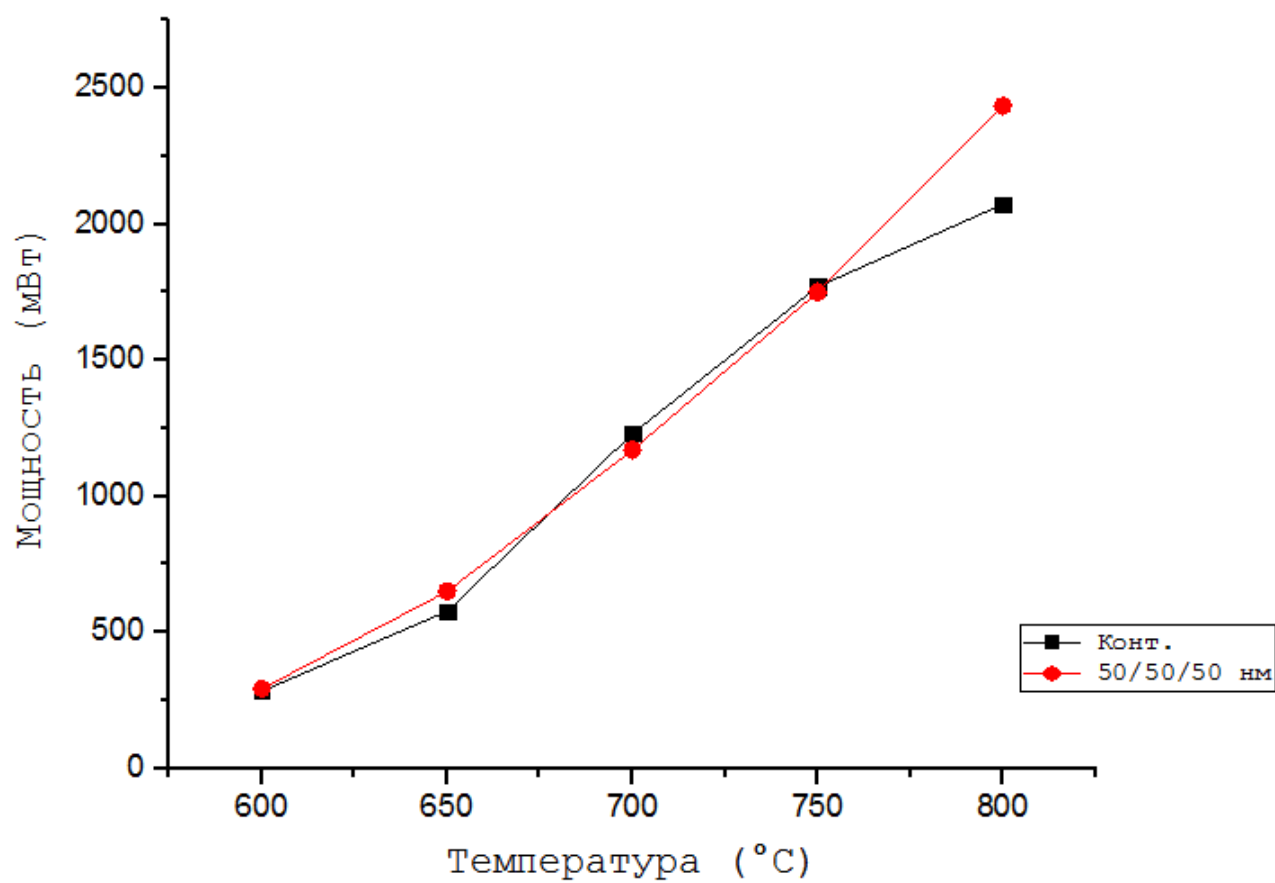


Рисунок 32 – Зависимость мощности ячейки от рабочей температуры.

Таблица 9 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек TOTЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом (производства ИСЭ) и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
21.03.19	№ 1915	Электролит производства ИСЭ	U _{xx} =1168 мВ P _{max} =1565мВт	U _{xx} =1186 мВ P _{max} =1154мВт	U _{xx} =1200 мВ P _{max} =692мВт	U _{xx} =1209 мВ P _{max} =362мВт	U _{xx} =1215 мВ P _{max} =166мВт
03.04.19	№ 202	Эл. №1915 + ms-LSC/GDC/LSC (200/200/200 нм) d _э =600 нм	U _{xx} =1133 мВ P _{max} =1620мВт	U _{xx} =1145 мВ P _{max} =1124мВт	U _{xx} =1152 мВ P _{max} =620мВт	U _{xx} =1156 мВ P _{max} =306мВт	U _{xx} =1157 мВ P _{max} =142мВт
09.04.19	№ 203	Эл. №1915 + ms-LSC/GDC/LSC (100/100/100 нм) d _э =300 нм	U _{xx} =1115 мВ P _{max} =1870мВт	U _{xx} =1133 мВ P _{max} =1364мВт	U _{xx} =1144 мВ P _{max} =770мВт	U _{xx} =1149 мВ P _{max} =378мВт	U _{xx} =1152 мВ P _{max} =174мВт
09.04.19	№ 212	Эл. №1915 + ms-LSC/GDC/LSC (50/50/50 нм) d _э =150 нм	U _{xx} =1080 мВ P _{max} =2300мВт	U _{xx} =1120 мВ P _{max} =1700мВт	U _{xx} =1125 мВ P _{max} =1052мВт	U _{xx} =1134 мВ P _{max} =520мВт	U _{xx} =1143 мВ P _{max} =243мВт
09.04.19	№ 213	Эл. №1915 + ms-LSC/GDC/LSC (25/25/25 нм) d _э =75 нм	U _{xx} =1113 мВ P _{max} =1950мВт	U _{xx} =1120 мВ P _{max} =1409мВт	U _{xx} =1128 мВ P _{max} =902мВт	U _{xx} =1136 мВ P _{max} =488мВт	U _{xx} =1145 мВ P _{max} =201мВт
09.04.19	№ 214	Эл. №1915 + ms-LSC/GDC/LSC (100/100/100 нм) d _э =300 нм	U _{xx} =1109 мВ P _{max} =1980мВт	U _{xx} =1121 мВ P _{max} =1464мВт	U _{xx} =1128 мВ P _{max} =895мВт	U _{xx} =1133 мВ P _{max} =446мВт	U _{xx} =1140 мВ P _{max} =202мВт

Таблица 10 – Результаты исследования электрических характеристик ячеек ТОТЭ с несущим NiO-YSZ анодом, двухслойным YSZ/GDC электролитом (производства ТПУ) и LSC катодом.

Дата ВАХ	№ образца	Описание образца, режим формирования катодного слоя	Результаты измерения ВАХ				
			800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
08.02.19	№ 155	Электролит YSZ/GDC производства ТПУ	U _{xx} =1049 мВ P _{max} =2073мВт	U _{xx} =1070 мВ P _{max} =1770мВт	U _{xx} =1086 мВ P _{max} =1230мВт	U _{xx} =1125 мВ P _{max} =578мВт	U _{xx} =1113 мВ P _{max} =285мВт
18.05.19	№ 217/1	Эл. №155 + ms-LSC/GDC/LSC (50/50/50) dΣ=150 нм	U _{xx} =1082 мВ P _{max} =2434мВт	U _{xx} =1032 мВ P _{max} =1750мВт	U _{xx} =939 мВ P _{max} =1170мВт	U _{xx} =920 мВ P _{max} =651мВт	U _{xx} =970 мВ P _{max} =293мВт

По результатам испытания ячеек с электролитом производства ИСЭ, наилучшим образом себя заявило катодное покрытие сочетающее в себе контактный и функциональный слой. Как и в предыдущих экспериментах п.3.2-3.6 наиболее эффективно ячейки функционировали при температуре равной 800°C, наименее – при температуре 600°C.

Результаты таблицы 11 показывают, что среди покрытий с функциональным композитным катодным слоем LSC/GDC/LSC, сформированным при напылении в атмосфере с кислородом, наибольшая мощность была развита образцом №212, напряжение холостого хода $U_{xx} = 1080$ мВ, а максимальная электрическая мощность $P_{max} = 2300$ мВт. Таким образом, оптимальная толщина напыляемого композитного функционального слоя, при распылении в атмосфере с подачей кислорода, равна 150 нм.

Сравнивая результаты эксперимента без функционального катодного слоя и с функциональным катодным слоем, можно отследить увеличение электрической мощности в 1,47 раз.

Как и в прошлых экспериментах, рабочая площадь каждой исследуемой ячейки равна 1 см².

Повтор эксперимента с ячейкой из анодной пластины с нанесенным слоем электролита производства лаборатории ТПУ, с использованием слоя катода оптимальной по результатам таблицы 11 толщины, нанесение композитного слоя общей толщиной 150 нм положительно влияют на её электрохимические характеристики.

Максимальная электрическая мощность образца производства ТПУ с композитным катодным функциональным слоем $P_{max}=2434$ мВт, что выше мощности образца производства ТПУ с одним лишь контактным слоем нанесенным в атмосфере кислорода в 1,17 раз.

3.7 Сравнения результатов эксперимента с зарубежными аналогами.

В завершении эксперимента, было проведено сравнение (табл.11) результатов полученной плотности мощности с зарубежными аналогами для объективной оценки результатов эксперимента.

Таблица 11. Сравнение характеристик топливных ячеек ТОТЭ с несущим анодом, тонкопленочным (до 10 мкм) YSZ электролитом, барьерным слоем CGO и катодом на основе кобальтита лантана стронция.

Структура топливной ячейки: несущий анод / электролит / катод	Плотность мощности, мВт/см ²					Ссылка
	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C	
Ni-YSZ/ YSZ(1 мкм)+CGO/ LSC	-	-	-	-	700	[24]
Ni-YSZ/ YSZ(10 мкм)+CGO/ LSCF	1470	1120	770	420	-	[25]
Ni-YSZ/ YSZ(10 мкм)+CGO/ LSCF	1470	1330	1050	700	-	[26]
Ni-YSZ/ YSZ+CGO/ LSC/GDC	-	-	500	350	200	[27]
Ni-YSZ/ YSZ+CGO/ LSC/LSCF	-	-	-	-	375	[28]
Ni-CGO/ YSZ+CGO/ LSC	-	-	780	630	430	[29]
Ni-YSZ/ YSZ(4 мкм)+CGO(2 мкм)/ LSC+CGO+LSC	2434	1750	1170	651	293	Данная работа

Видно, что результаты исследования находятся на уровне с иностранными коллегами и сопоставимы, что свидетельствует об успешном проведении эксперимента.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4ТМ72	Кагазбекову Санжару Жаныбековичу

Школа	ИШНПТ	Отделение школы (НОЦ)	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	13.04.02 «Электроэнергетика и электротехника»/ «Техника и физика высоких напряжений»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, финансовых и человеческих</i>	<i>Стоимость материальных ресурсов, стоимость спецоборудования(в соответствии с рыночными ценами Западно-Сибирского региона), тарифные ставки исполнителей НИР ТПУ(в соответствии с регламентирующими документами планово-финансового отдела ТПУ). Должностные оклады в соответствии с окладами сотрудников НИ ТПУ.</i>
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Норма амортизации установки, норма амортизации ПК.</i>
<i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Общая ставка взносов во внебюджетные фонды – 30%.</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<i>Оценка коммерческого потенциала инженерных решений (ИР)</i>	<i>Составление карты сегментирования рынка, анализ конкурентных технических решений, SWOT-анализ.</i>
<i>Формирование плана и графика разработки и внедрения инженерного решения (ИР)</i>	<i>Составление перечня этапов и работ, распределение исполнителей, определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения научного исследования.</i>
<i>Составление бюджета инженерного решения (ИР)</i>	<i>Расчет материальных затрат НИИ; Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ; Основная и дополнительная заработные платы исполнителей темы; Отчисления во внебюджетные фонды; Амортизационные отчисления; Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.</i>

Оценка ресурсной, финансовой эффективности ИР	Определение ресурсной (ресурсосберегающей) и финансовой эффективности исследования.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	
1. Карта сегментирования рынка 2. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений 3. Матрица SWOT 4. Календарный план-график проведения работ научных исследований	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Кашук Ирина Вадимовна	Кандидат технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ТМ72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович		

4 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Магистерская диссертация посвящена исследованию нанесения катодного покрытия с помощью магнетронной распылительной системы. Данная технология позволит уменьшить толщину наносимых покрытий а также увеличить получаемую с них электрическую мощность. Технология, разрабатываемая в исследовании в первую очередь ведётся для внедрения в промышленный оборот массового производства топливных ячеек с тонкопленочными покрытиями.

Расчеты и разработка чертежей для проектирования установки по нанесению катодных покрытий ведутся за персональным компьютером. Эксперименты по нанесению покрытий проводятся в лаборатории ИШФВП на установке для плазменного нанесения покрытий магнетронным распылением.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности.

Достижение цели обеспечивается решением задач:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;
- планирование научно-исследовательских работ;
- определение затрат;
- определение ресурсной и финансовой эффективности исследования.

Потенциально, новый тип тонкопленочных катодных покрытий на базе кобальтитов с применением магнетронного распыления обладает существенными преимуществами перед аналогичными материалами используемыми в индустрии твердооксидных топливных ячеек. Благодаря высокой электрической проводимости (1000 См/см) улучшаются химикоэлектрические характеристики, что ведёт к росту снимаемой электрической мощности, а метод магнетронного распыления при сравнительно низкой технологичности процесса позволяет получить высокоэнергетическую плазму и высокую скорость распыления, а значит и нанесения материала на поверхность, что теоретически высокоэффективно для массового производства ячеек. Таким образом, исследовательские работы в области создания рабочих слоев топливных ячеек магнетронным распылением позволяет подготовить теоретико-практическую базу для внедрения данной технологии в промышленное производство.

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальными потребителями данного исследования являются научно-исследовательские институты, научно-производственные лаборатории, энергетические компании и заводы-изготовители.

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка

Потребители Результаты исследований	Научно-исследовательские институты	Научно-производственные лаборатории	Заводы-изготовители	Энергетические компании
Производство ячеек ТОТЭ	+	+	-	+
Нанесение тонкопленочных покрытий	+	+	+	-

Как видно из составленной карты сегментирования, основные сегменты, формирующие целевой рынок – научно-исследовательские институты и научно-производственные лаборатории. Поскольку глобальной целью является производство дешёвых и высокоэффективных топливных элементов, привлекательными потребителями в будущем являются заводы изготовители и энергетические компании.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Электрогенерирующие установки на базе топливных элементов (ТЭ) становятся реальной альтернативой с развитием технологий, позволяющих решить проблемы энергоустановок на топливных элементах.

В современной индустрии создания топливных ячеек, на данный момент наибольшее распространение получили топливные элементы с

использованием платины (\$25000 за кг) в качестве токосъемников. Технология ТОТЭ позволяет заменить дорогостоящие и редкие материалы на нержавеющую сталь (\$0,3 за кг), что значительно удешевляет эксплуатацию и конструкцию топливных элементов.

В качестве неоспоримых преимуществ использования ТЭ является прямой переход химической энергии в электрическую, что позволяет увеличить КПД до 60% в диапазоне малых мощностей. В диапазоне высоких мощностей с использованием излишков тепла для теплофикации, теоретический КПД подобных установок приближается к 95%, в то время как электромеханические преобразователи выдают КПД лишь порядка 75% в гибридных циклах на газотурбинных, паросиловых и парогазовых установках. Дополнительным преимуществом является отсутствие движущихся частей и минимизация сжигания топлива, что устраняет выбросы углерода и делает технологический процесс бесшумным.

Целесообразно проводить анализ конкурентоспособности с помощью оценочной карты, приведенной в таблице 4.2.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i ,$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таблица 4.2 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентноспособность	
		Б _ф	Б _к	К _ф	К _к
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
Помехоустойчивость	0,08	4	2	0,32	0,16
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,04	4	2	0,16	0,08
Ремонтопригодность	0,03	3	3	0,09	0,09
Энергоэкономичность	0,06	4	1	0,24	0,06
Надежность	0,1	3	3	0,3	0,3
Уровень шума	0,03	3	3	0,09	0,09
Безопасность	0,2	4	3	0,8	0,6
Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,04	4	3	0,16	0,12
Простота эксплуатации	0,03	4	2	0,12	0,06
Масса, габариты	0,03	5	1	0,15	0,03
Экономические критерии оценки эффективности					
Конкурентоспособность продукта	0,04	3	4	0,12	0,16
Уровень проникновения на рынок	0,03	1	5	0,03	0,15
Цена	0,05	5	1	0,25	0,05
Предполагаемый срок эксплуатации	0,03	3	3	0,09	0,09
Послепродажное обслуживание	0,03	4	2	0,12	0,06
Финансирование научной разработки	0,1	5	4	0,5	0,4
Срок выхода на рынок	0,03	2	5	0,06	0,15
Наличие сертификации разработки	0,05	3	5	0,15	0,25
Итого	1			3,75	2,9

Результаты исследований по данной разработке позволят глубже понять специфику создания ячеек ТОТЭ для проведения дальнейших практических изысканий, перевести теорию эксплуатации ТОТЭ, как наиболее перспективных и функциональных, дешевых в производстве в практику.

4.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Первый этап – описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для реализации проекта.

Таблица 4.3 – Матрица SWOT

Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Наличие бюджетного финансирования. С4. Квалифицированный персонал. С5. Актуальность проводимых исследований. С6. Наличие необходимого оборудования для проведения испытаний.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки. Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой. Сл3. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ. Сл4. Отсутствие бизнес-плана по коммерциализации научной разработки. Сл5. Большой срок изготовления оборудования.
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Повышение стоимости конкурентных разработок. В3. Использование в последующих научных исследованиях. В4. Участия в конференциях. В5. Публикации в научных журналах. В6. Проведение лабораторных работ для студентов. В7. Выход на рынок.	Угрозы: У1. Ограничения на экспорт технологии. У2. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции. У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.

Второй этап – выявление соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта						Слабые стороны проекта				
		С1	С2	С3	С4	С5	С6	Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
Возможности проекта	В1	+	+	+	+	0	+	-	0	-	-	-
	В2	-	+	-	-	+	-	+	-	0	-	-
	В3	+	-	+	+	+	+	+	0	-	-	-
	В4	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	В5	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
	В6	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
	В7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Угрозы проекта	У1	-	-	-	-	-	-	0	+	+	+	+
	У2	0	0	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	У3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

Сильно коррелирующие возможности и сильные стороны проекта: В1С1С2С3С4С6; В2С2С5; В3С1С3С4С5С6; В4С3С4С5; В5С4С5; В6С1С4С5С6; В7С1С2С3С4С5С6.

Сильно коррелирующие возможности и слабые стороны проекта: В2В3В6Сл1; В7Сл1Сл2Сл3Сл4.

Сильно коррелирующие угрозы и слабые стороны проекта: У1Сл2Сл3Сл4Сл5; У2Сл1; У3Сл5.

Третий этап – составление итоговой матрицы SWOT-анализа.

Таблица 4.5 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Наличие бюджетного финансирования. С4. Квалифицированный персонал. С5. Актуальность проводимых исследований. С6. Наличие необходимого оборудования для проведения испытаний.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки. Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой. Сл3. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ. Сл4. Отсутствие бизнес-плана по коммерциализации научной разработки. Сл5. Большой срок изготовления оборудования.
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Повышение стоимости конкурентных разработок. В3. Использование в последующих научных исследованиях. В4. Участия в конференциях. В5. Публикации в научных журналах. В6. Проведение лабораторных работ для студентов. В7. Выход на рынок.	Экономичность, энергоэффективность технологии, низкая стоимость производства, по сравнению с другими технологиями и наличие финансирования повышает возможность выхода на рынок. Наличие необходимого оборудования для проведения испытаний дает возможность проводить учебные занятия и научные исследования.	Отсутствие квалифицированных кадров у потенциальных потребителей ставит под вопрос возможность выхода на рынок.
Угрозы: У1. Ограничения на экспорт технологии. У2. Невыход на рынок. У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции. У4. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.	Политическая обстановка в мире может привести к ограничению на экспорт технологии.	Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ и бизнес-плана по коммерциализации научной разработки приведет к угрозе невыхода на рынок.

4.4 Планирование научно-исследовательских работ

4.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой входят руководитель – научный сотрудник, инженер 1 категории, 2 высококвалифицированных рабочих, техник и инженер 3 категории.

Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работы	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Обзор научной литературы по теме	Инженер 1 категории, инженер 3 категории
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
Расчетно-конструкторская часть	4	Расчеты, необходимые для проектирования распылительной установки	Инженер 3 категории
	5	Разработка чертежей установки	Инженер 3 категории
	6	Поиск и закупка материалов	Инженер 1 категории
Экспериментальная часть	7	Токарная обработка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий
	8	Сварка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий
	9	Сборка установки	Инженер 3 категории
	10	Монтаж установки в вакуумной камере	Инженер 1 категории, инженер 3 категории
	11	Калибровка дополнительного оборудования	Инженер 3 категории
	12	Монтаж и наладка источника	Техник
	13	Проведение экспериментов по напылению	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории
	14	Испытание топливных образцов ячеек	Инженер 1 категории, инженер 3 категории
Анализ результатов	15	Проведение анализа по проведенным экспериментам	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории
Отчет по проведенной работе	16	Составление пояснительной записки	Инженер 3 категории

4.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Для определения ожидаемого значения трудоемкости используется следующая формула:

$$t_{\text{ожі}} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5},$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_{pi} :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Длительность этапа работы, переведенная из рабочих дней в календарные:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 103 - 15} = 1,48,$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Все рассчитанные значения введены в таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Исполнители	Трудоемкость работ			Длительность работ в рабочих днях, T_p	Длительность работ в календарных днях, T_k
		t_{min} , чел.-дн.	t_{max} , чел.-дн.	$t_{ож}$, чел.-дн.		
Составление и утверждение технического задания	Руководитель	3	5	3,8	3,8	6
Обзор научной литературы по теме	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	60	80	68	34	51
Выбор направления исследований	Руководитель	3	5	3,8	3,8	6
Расчеты, необходимые для проектирования распылительной установки	Инженер 3 категории	14	18	15,6	15,6	24
Разработка чертежей установки	Инженер 3 категории	21	28	18,6	18,6	28
Поиск и закупка материалов	Инженер 1 категории	5	7	5,8	5,8	9
Токарная обработка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий	20	30	24	12	18
Сварка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий	4	6	4,8	2,4	4
Сборка установки	Инженер 3 категории	3	5	3,8	3,8	6
Монтаж установки в вакуумной камере	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	2	8	4,2	2,1	4
Калибровка дополнительного оборудования	Инженер 3 категории	5	7	5,8	5,8	9
Монтаж и наладка источника	Техник	20	25	22	22	33
Проведение экспериментов по напылению	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории	60	120	84	28	42
Испытание топливных образцов ячеек	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	30	70	46	23	35
Проведение анализа по проведенным экспериментам	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории	21	30	24,6	8,2	13
Составление пояснительной записки	Инженер 3 категории	14	21	16,8	16,8	25

Календарный план-график представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Календарный план-график проведения работ научных исследований

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ					
				декабрь	январь	февраль	март	апрель	май
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	6						
2	Обзор научной литературы по теме	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	51						
3	Выбор направления исследований	Руководитель	6						
4	Расчеты, необходимые для проектирования распылительной установки	Инженер 3 категории	24						
5	Разработка чертежей установки	Инженер 3 категории	28						
6	Поиск и закупка материалов	Инженер 1 категории	9						
7	Токарная обработка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий	18						
8	Сварка деталей установки	Высококвалифицированный рабочий	4						
9	Сборка установки	Инженер 3 категории	6						
10	Монтаж установки в вакуумной камере	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	4						
11	Калибровка дополнительного оборудования	Инженер 3 категории	9						
12	Монтаж и наладка источника	Техник	33						
13	Проведение экспериментов по напылению	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории	42						
14	Испытание топливных образцов ячеек	Инженер 1 категории, инженер 3 категории	35						

15	Проведение анализа по проведенным экспериментам	Руководитель, инженер 1 категории, инженер 3 категории	13							
16	Составление пояснительной записки	Инженер 3 категории	25							

Итого:  – руководитель (67 дн.);  – инженер 1 категории (119 дн.);  – высококвалифицированный рабочий (18 дн.);  – техник (30 дн.);  – инженер 3 категории (158 дн.).

4.5 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.5.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_{\text{м}} = (1 + k_{\text{т}}) \cdot \sum_{i=1}^m \text{Ц}_i \cdot N_{\text{расх}i},$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх}i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

Ц_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

$k_{\text{т}}$ – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки занесены в таблицу 4.10.

Таблица 4.10 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб.
Круг калиброванный Ст3, 100 мм	кг	2	42	84
Лист медный 2,5 мм М1, холоднокатаный, матовый	кг	1	430	430
Лист медный 0,5 мм М1, холоднокатаный, матовый	кг	1	430	430
Пленка полиэтиленовая	шт	1	160	200
Лист нержавеющей 10х мм. 12Х18Н10Т горячекатаный, матовый	кг	1	220	220
Лист дюралевый 4х1200х3000 мм Д16АТ, матовый	кг	1	420	420
Круг дюралевый (пруток) 130 мм	кг	0,6	200	120
Труба дюралевая 110х5х300 мм	шт	0,2	480	120
Лист нержавеющей 4х мм.	кг	0,4	220	88
Лист нержавеющей 2х мм. 12Х18Н10Т холоднокатаный, матовый	кг	0,4	220	88
Труба нержавеющей 108х5 мм. 12Х18Н10Т бесшовная, круглая, матовая	кг	0,9	300	270
Мишень магнетронная LSC	шт	1	56700	56700
Мишень магнетронная GDC	шт	1	45300	45300
Нагреватель подложек	шт	1	95600	95600
Итого				200710

4.5.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения научных работ приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования			Кол-во ед. оборуд-я	Цена единицы оборудования, тыс. руб.			Общая стоимость оборудования, тыс. руб.		
	Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3		Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3	Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3
1	Муфельная печь MF-1200N	Муфельная печь MF-1400S	Муфельная печь MF-1600A	1	25	56	89	32,4	64,7	98,9
2	Источник питания ИВНР-20/1	Источник питания ИВНР-20/1(+/-)	Glassman HV Power Supply PS/LG-30R-5	1	29,5	33	170	33,9	37,9	195,5
3	Осциллограф Tektronix TDS2024C	Осциллограф Keysight MSOX2014A	Осциллограф AOC-5104	1	174	224,4	91,26	200,1	258,1	104,9
Итого								266,4	360,7	399,3

4.5.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Основная заработная плата сотрудника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 8);

$З_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}},$$

где $З_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 рабочих дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 4.12 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер 1 категории	Высококвалифи- цированный рабочий	Техник	Инженер 3 категории
Календарное число дней	67	119	18	30	158
Количество нерабочих дней					
- выходные дни	15	34	2	6	52
- праздничные дни	9	21	4	5	38
Действительный фонд рабочего времени	43	64	12	19	68

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где $З_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб. (в соответствии с положением об оплате труда сотрудников ТПУ);

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15-20 % от $З_{\text{тс}}$);

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{тс}}$, руб.	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб.дн.	$З_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	28924,24	56402,27	2557,51	43	109972,9
Инженер 1 категории	20776,45	40514,08	1837,08	64	117573,1
Высококвалифицированный рабочий	15220,84	29680,64	1345,84	12	16150,1
Техник	12582,86	24536,58	1112,59	19	21139,2
Инженер 3 категории	13356	26044,2	1180,95	68	80304,6
Итого $З_{\text{осн}}$					345139,9

4.5.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.).

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}},$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

4.5.5. Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Общая ставка взносов составляет в 2018 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ): 22 % – на пенсионное страхование, 5,1 % – на медицинское страхование, 2,9 % – на социальное страхование. При этом сумма взносов к уплате зависит от того, превысил доход установленный лимит или нет.

Ставка 30% будет действовать по 2020 год включительно (ст. 425, 426 НК РФ).

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Отчисления во внебюджетные фонды.

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель	109972,9	126468,6
Инженер 1 категории	117573,1	135209,1
Высококвалифицированный рабочий	16150,1	18572,6
Техник	21139,2	24310,1
Инженер 3 категории	80304,6	92350,3
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,3	
Итого	119073,3	

4.5.6 Амортизационные отчисления

Рассчитаем амортизацию отчислений, для этого воспользуемся формулой:

$$A = \frac{C \cdot T_{\text{кал.исп}}}{T_{\text{пол.исп}} \cdot 360},$$

где C – сумма стоимости оборудования, руб.;

$T_{\text{кал.исп}}$ – время, в течение которого оборудование используется, дни.;

$T_{\text{пол.исп}}$ – срок полезного использования оборудования, годы.

Таблица 4.15 – Амортизационные отчисления.

Оборудование	Стоимость, руб.	Амортизационные отчисления, руб.
Комплекс нанесения покрытий	2200000	36667
Стенд испытания ячеек	520000	24074
Персональный компьютер	32000	5333
Всего	2752000	66074

Определение стоимости спецоборудования производится в соответствии с рыночными ценами Западно-Сибирского региона, а в ряде случаев по договорной цене.

Пример расчета амортизации для персонального компьютера:

$$A = 32000 \frac{180}{3 \cdot 360} = 5333 \text{ руб.}$$

4.5.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского решения

Результаты расчета бюджета затрат научно-технического решения приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Расчет бюджета затрат НИИ

Затраты и отчисления	Сумма, руб.			Примечание
	Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3	
1. Материальные затраты НИИ	200710	200710	200710	Пункт 4.5.1
2. Затраты на спецоборудование для научных работ	266400	360700	399300	Пункт 4.5.2
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей	345139,9	345139,9	345139,9	Пункт 4.5.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей	51771	51771	51771	Пункт 4.5.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	119073,3	119073,3	119073,3	Пункт 4.5.5
6. Амортизационные отчисления	66074	66074	66074	Пункт 4.5.6
6. Бюджет затрат НИИ	1049168	1143468	1182068	Сумма всех затрат и отчислений

4.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей) и финансовой эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i , – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания.

Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта приведена в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,15	4	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	5	3	3
3. Помехоустойчивость	0,25	4	4	3
4. Энергосбережение	0,15	4	3	3
5. Надежность	0,25	3	4	5
6. Материалоемкость	0,1	4	4	4
Итого	1	-	-	-

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр.исп.i}}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{cp}$):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.max}}{I_{исп.i}}$$

Результаты расчетов и сравнения интегральных показателей эффективности приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Вар. №1	Вар. №2	Вар. №3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,89	0,97	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,85	3,75	3,75
3	Интегральный показатель эффективности	4,33	3,87	3,75
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,12	1,15

Заключение

В разделе была проведена оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований, рассмотрен вопрос планирования научно-исследовательских работ, определены затраты, эффективность ресурсной и финансовой эффективности исследования.

Анализ конкурентных технических решений показал, что как, технические, так и экономические критерии оценки эффективности создаваемого продукта способны заинтересовать партнеров и инвесторов, завоевать доверие покупателей.

Первый вариант исполнения научно-технического исследования – наиболее эффективный с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4TM72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович

Школа	ИШНПТ	Отделение (НОЦ)	материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Электроэнергетика и электротехника/Техника и физика высоких напряжений

Тема ВКР:

Формирование катода твердооксидного топливного элемента методом магнетронного распыления.	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – магнетронная распылительная установка. Рабочей зоной является лаборатория, в которой находится магнетронная распылительная установка. Область применения – производство электроэнергии.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: - специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ; ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»; ГОСТ 23000-78 «Система «человек-машина». Пульты управления. Общие эргономические требования»; СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»;
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	- повышенный уровень шума; - отклонение показателей микроклимата; - недостаточная освещенность; - повышенный уровень электромагнитных излучений; - повышенный уровень напряжения.
3. Экологическая безопасность:	Выбросы в атмосферу пыли и аэрозольных металло-керамических примесей. Источников загрязнения литосферы и гидросферы нет.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Наиболее вероятной чрезвычайной ситуацией является возникновение пожара от короткого замыкания токоведущих частей.
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД	Романова Светлана Владимировна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4ТМ72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович		

5 Социальная ответственность

Магистерская диссертация посвящена исследованию нанесения катодного покрытия с помощью магнетронной распылительной системы. Данная технология позволит уменьшить толщину наносимых покрытий а также увеличить получаемую с них электрическую мощность. Технология, разрабатываемая в исследовании в первую очередь ведётся для внедрения в промышленный оборот массового производства топливных ячеек с тонкопленочными покрытиями. Данные топливные элементы дальнейшем будут использоваться в качестве альтернативного источника электрической энергии в водородной энергетике.

Расчеты и разработка чертежей для проектирования установки по нанесению катодных покрытий ведутся за персональным компьютером. Эксперименты по нанесению покрытий проводятся в лаборатории ИШФВП на установке для плазменного нанесения покрытий магнетронным распылением.

Целью раздела «Социальная ответственность» является анализ объектов исследования на предмет выявления основных техносферных опасностей и вредностей, оценка степени воздействия их на человека.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Согласно 91 статье Трудового кодекса Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ [30] нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю. Работодатель обязан вести учет времени, фактически отработанного каждым работником.

Рабочее место при выполнении работ в положении сидя должно соответствовать требованиям, указанным в ГОСТе 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования» [31].

По ГОСТ 23000-78 «Система «человек-машина». Пульты управления. Общие эргономические требования» [32] пульты управления для работы в положении сидя должны иметь пространство для ног оператора с размерами не менее:

- 600 мм – по высоте;
- 400 мм – по глубине (на уровне колен);
- 600 мм – по глубине (на уровне пола);
- 500 мм – по ширине.

Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» [33] высота рабочей поверхности стола для взрослых пользователей должна регулироваться в пределах 680-800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм.

Рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Конструкция рабочего стула должна обеспечивать:

- ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм;
- поверхность сиденья с закругленным передним краем;
- регулировку высоты поверхности сиденья в пределах 400-550 мм и углам наклона вперед до 15° и назад до 5°;
- высоту опорной поверхности спинки 300 ± 20 мм, ширину – не менее 380 мм и радиус кривизны горизонтальной плоскости – 400 мм;
- угол наклона спинки в вертикальной плоскости в пределах $\pm 30^\circ$;
- регулировку расстояния спинки от переднего края сиденья в пределах 260-400 мм;
- стационарные или съемные подлокотники длиной не менее 250 мм и шириной – 50-70 мм;

- регулировку подлокотников по высоте над сиденьем в пределах 230 ± 30 мм и внутреннего расстояния между подлокотниками в пределах 350-500 мм.

Рабочее место пользователя ПЭВМ следует оборудовать подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20° . Поверхность подставки должна быть рифленой и иметь по переднему краю бортик высотой 10 мм.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю, или на специальной, регулируемой по высоте рабочей поверхности, отделенной от основной столешницы.

5.2 Производственная безопасность

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, при разработке или эксплуатации проектируемого решения.

Для идентификации потенциальных факторов необходимо использовать ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [34]. Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
Повышенный уровень шума		+	+	СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки»
Отклонение показателей микроклимата			+	СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»
Недостаточная освещенность	+		+	СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение»
Повышенный уровень электромагнитных излучений			+	СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах»
Повышенный уровень напряжения			+	ГОСТ 12.1.038-82 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1)»

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Повышенный уровень шума

Основными источниками шума в лаборатории являются вакуумные насосы и разрядники. Повышенный шум на рабочем месте оказывает вредное влияние на организм работника в целом, вызывая неблагоприятные изменения в его органах и системах. Длительное воздействие такого шума способно привести к развитию у работника потери слуха, увеличению риска артериальной гипертензии, болезней сердечно-сосудистой, нервной системы и др. При этом специфическим клиническим проявлением вредного действия шума является стойкое нарушение слуха (тугоухость), рассматриваемое как профессиональное заболевание. Шум на рабочем месте оказывает раздражающее влияние на работника, повышает его утомляемость, а при выполнении задач, требующих внимания и сосредоточенности, способен привести к росту ошибок и увеличению продолжительности выполнения задания.

Согласно санитарным нормам СН 2.2.4/2.1.8.562-96 [35] предельно допустимый уровень звука на рабочем месте для трудовой деятельности – 65 дБ.

Отклонение показателей микроклимата

Санитарные правила и нормы СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений» [36] предназначены для предотвращения неблагоприятного воздействия микроклимата рабочих мест, производственных помещений на самочувствие, функциональное состояние, работоспособность и здоровье человека.

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Оптимальные величины показателей микроклимата [37]

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый	22-24	21-25	60-40	0,1

В холодный период года – отопление и вытяжная вентиляция, а в теплый период – естественная и приточная вентиляции поддерживают температуру воздуха на рабочих местах.

Недостаточная освещенность

Недостаточное освещение влияет на функционирование зрительного аппарата, то есть определяет зрительную работоспособность, на психику человека, его эмоциональное состояние, вызывает усталость центральной нервной системы, возникающей в результате прикладываемых усилий для опознания четких или сомнительных сигналов.

Для оптимизации условий труда имеет большое значение освещение рабочих мест. Задачи организации освещённости рабочих мест следующие: обеспечение различаемости рассматриваемых предметов, уменьшение напряжения и утомляемости органов зрения. Производственное освещение должно быть равномерным и устойчивым, иметь правильное направление светового потока, исключать слепящее действие света и образование резких теней.

Требования к освещению помещений указаны в СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение» [38], согласно которому для зрительных работ средней точности, освещенность, при системе общего освещения, должна составлять 400 лк.

Лаборатория оснащена источниками искусственного (общего) освещения, помещение, в котором осуществляется разработка проекта – источниками естественного (бокового) и искусственного (общего) освещения.

Повышенный уровень электромагнитных излучений

Основным источником электромагнитных излучений в лаборатории является магнетронная распылительная установка.

Длительное воздействие на человека электромагнитных полей промышленной частоты приводит к расстройствам, которые субъективно выражаются жалобами на головную боль в височной и затылочной области, вялость, расстройство сна, снижение памяти, повышенную раздражительность, апатию, боли в сердце, нарушение ритма сердечных сокращений. Могут наблюдаться функциональные нарушения в центральной нервной системе, а также изменения в составе крови.

Воздействие электромагнитного излучения радиочастотного диапазона определяется плотностью потока энергии, частотой излучения, продолжительностью воздействия, режимом облучения, размером облучаемой поверхности тела, индивидуальными особенностями организма. Воздействие электромагнитного излучения может проявляться в различной форме – от незначительных изменений в некоторых системах организма до серьезных нарушений в организме. Поглощение организмом человека энергии электромагнитного излучения вызывает тепловой эффект. Начиная с определенного предела организм человека не справляется с отводом теплоты от отдельных органов, и их температура может повышаться. В связи с этим воздействие электромагнитного излучения особенно вредно для тканей и органов с недостаточно интенсивным кровообращением (глаза, мозг, почки, желудок, желчный и мочевой пузыри). Облучение глаз может привести к ожогам роговицы, а облучение ЭМИ СВЧ-диапазона – к помутнению хрусталика – катаракте.

При длительном воздействии электромагнитного излучения радиочастотного диапазона даже умеренной интенсивности могут произойти расстройства нервной системы, обменных процессов, изменения состава

крови. Могут также наблюдаться выпадение волос, ломкость ногтей. На ранней стадии нарушения носят обратимый характер, но в дальнейшем происходят необратимые изменения в состоянии здоровья, стойкое снижение работоспособности и жизненных сил.

Требования к безопасным условиям воздействия электромагнитных полей в диапазоне 30 кГц-300 ГГц установлены в СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах» [39].

Безопасной нормой для человека, в зависимости от частоты волны, считаются следующие показатели:

- до 300 кГц – 25 В/м^2 ;
- 3 МГц – 15 В/м^2 ;
- 30 МГц – 10 В/м^2 ;
- 300 МГц – 3 В/м^2 ;
- свыше 0,3 ГГц – 10 мкВ/см^2 .

Повышенный уровень напряжения

Магнетроны в процессе распыления работают под напряжением величиной до 1000 В.

При нахождении около электрооборудования сквозь тело человека может возникнуть цепь электротока по любому из семи перечисленных ниже сценариев:

- непосредственное прикосновение различными частями тела к двум разным полюсам источника;
- прикосновение к одному полюсу, обладающему потенциалом относительно земли;
- попадание под остаточный заряд, сохранившийся на схеме после ее отключения;

- действие наведенного заряда в металлических проводниках, оборудовании, не имеющем непосредственной связи с действующими источниками напряжения;
- возникновение разряда статически скопившегося электричества;
- образование эффекта напряжения шага;
- создание благоприятных условий для аварийного пробоя электрической изоляции, образованной воздушным расстоянием до потенциала.

Проходя через тело человека, электрический ток производит термическое, электролитическое, механическое и биологическое воздействие.

Термическое действие тока проявляется в ожогах отдельных участков тела, нагреве и повреждении кровеносных сосудов; электролитическое – в разложении органической жидкости, в том числе крови, что вызывает нарушение ее состава, а также ткани в целом; механическое – в расслоении, разрыве тканей организма; биологическое – в раздражении и возбуждении живых тканей организма, а также в нарушении внутренних биологических процессов. Взаимодействуя с биотоками организма, внешний ток может нарушить нормальный характер их воздействия на ткани и вызвать непроизвольные сокращения мышц.

Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов регламентируются ГОСТ 12.1.038-82 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1)» [40].

Предельно допустимые значения напряжений прикосновения при аварийном режиме производственных электроустановок с частотой тока 50 Гц, напряжением от 1000 В, с глухим заземлением нейтрали не должны превышать значений, указанных в таблице 5.4.

Основными техническими средствами защиты, согласно ПУЭ, являются защитное заземление, автоматическое отключение питания,

устройства защитного отключения, изолирующие электрозащитные средства, знаки и плакаты безопасности. Наличие таких средств защиты предусмотрено в рабочей зоне. В целях профилактики периодически проводится инструктаж работников по технике безопасности.

Таблица 5.4 – Предельно допустимые значения напряжений прикосновения

Продолжительность воздействия t, с	До 0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	Св. 1,0 до 5,0
Предельно допустимое значение напряжения прикосновения U, В	500	400	200	130	100	65

5.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов

Для снижения воздействия повышенного шума, источник шума (вакуумный насос) располагают в отдельном помещении. Персонал при проведении экспериментов находится в отдельном помещении отделенном от источника шума металлической дверью и бетонной стеной. Резиновые подложки, установленные под вакуумными насосами, приводят к затуханию колебаний. Для снижения шума в лаборатории необходимо применение звукопоглощающих материалов – перфорированных, минераловатных плит. В качестве глушителей шума можно использовать индивидуальные наушники.

Для предотвращения неблагоприятного воздействия микроклимата, как в лаборатории, так и в помещении, где осуществляется разработка научно-исследовательского проекта, установлена приточно-вытяжная вентиляция. Относительная влажность воздуха должна быть в пределах 40-60%. В помещении, где осуществляется разработка проекта, необходимо обеспечить величину освещенности в 400 лк.

Металлический корпус установки служит в качестве защитного экрана, понижающий уровень электромагнитных излучений. Все системы управления установки находятся снаружи и не подвержены влиянию излучения.

При очистке вакуумной камеры установки, следует применять индивидуальные средства защиты от запыленности – очки и маски-респираторы.

В соответствии с ПУЭ, в связи с наличием повышенного напряжения применяется защитное заземление всех токоведущих частей установок и их корпусов. Также предусмотрено наличие основных технических средств защиты от поражения электрическим током – автоматическое отключение

питания, устройства защитного отключения, изолирующие электрозащитные средства, знаки и плакаты безопасности

5.3 Экологическая безопасность

Экологическая безопасность – состояние защищенности жизненно важных экологических интересов человека, прежде всего его прав на чистую, здоровую, благоприятную для жизни окружающую природную среду, возникающее при достижении сбалансированного сосуществования окружающей природной среды и хозяйственной деятельности человека, когда уровень нагрузки на природную среду не превышает ее способности к самовосстановлению.

Объектами экологической безопасности являются геосоциоэкосистемы различного уровня: глобального, национального, регионального, местного, уровня отдельного предприятия или человека, подвергаемые экологическим угрозам, под которыми понимают «прогнозируемые последствия или потенциальные сценарии развития событий катастрофического характера, которые обусловлены изменениями состояния окружающей среды и способны нанести вред жизненно важным интересам личности, общества, государства, мирового сообщества.

К источнику загрязнения окружающей среды, а именно атмосферы, можно отнести магнетронную систему распыления. Для снижения пагубного воздействия на атмосферу необходимо тщательно рассмотреть вопросы:

- местоположения установки;
- системы вентиляции;
- пожарной безопасности;
- предупреждения и ликвидации аварий.

В лаборатории в процессе работы образуются мелкодисперсная пыль, и аэрозоли мишеней (керамика) образуемые в результате плазменного распыления материала. Для удаления сублимированных частиц используют вытяжную вентиляцию, а для снижения выбросов этих веществ в атмосферу

использует фильтры. Фильтр обеспечивает задержку частиц размерами меньше 0,1 мкм и защищает атмосферу от пыли и аэрозольных примесей. Однако распыление происходит в закрытом объеме вакуумной камеры, в дальнейшем пыль оседает на её внутренних стенках. Для очистки камеры необходимо применения респираторов и масок для фильтрации вдыхаемого воздуха.

Источники загрязнения гидросферы и литосферы отсутствуют.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Наиболее вероятной чрезвычайной ситуацией является возникновение пожара и взрыва. Взрыв может произойти вследствие разрушения емкости, содержащей взрывоопасные вещества. В лаборатории, где расположена система распыления, используется баллон с азотом. Имеется инструкция по технике безопасности для работников, использующих при работе баллоны со сжатыми и сжиженными газами. Баллоны должны находиться в металлических шкафах или в специально оборудованных местах, обеспечивающих защиту от воздействия солнечных лучей, осадков, нагревания, механического воздействия и падения. Работа с газами, находящимися в баллонах, опасна и требует большой осторожности, внимания и соблюдения установленных правил и инструкций.

Пожар может произойти вследствие короткого замыкания в электрической цепи. Для предотвращения возникновения пожара осуществляется проверка персонала на предмет знаний пожарной безопасности, выполнение работ в соответствии с правилами техники безопасности и ПУЭ, плановый осмотр установок до и после работы.

Порядок действий персонала в результате возникновения пожара:

- немедленно сообщить об этом по телефону «01» в пожарную часть (при этом необходимо четко назвать адрес учреждения, место возникновения пожара, а также сообщить свою должность и фамилию);
- отключить все электроустановки;

- приступить самому и привлечь других лиц к эвакуации людей из здания в безопасное место согласно плану эвакуации;
- принять по возможности меры по тушению пожара имеющимися в учреждении средствами пожаротушения и сохранности материальных ценностей;
- организовать встречу пожарных подразделений;
- известить о пожаре руководителя лаборатории или заменяющего его работника.

Выводы

В разделе «Социальная ответственность» рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности, проведен анализ опасных и вредных производственных факторов. К таковым относятся повышенный уровень шума, отклонение показателей микроклимата, недостаточная освещенность, повышенный уровень электромагнитных излучений, повышенный уровень напряжения. Источником всех вышеперечисленных производственных факторов является установка магнетронного распыления. Обоснованы мероприятия по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя. Рассмотрены вопросы экологической безопасности и безопасности в чрезвычайных ситуациях. Наиболее вероятной чрезвычайной ситуацией является возникновение пожара вследствие короткого замыкания токоведущих частей. Разработан порядок действия в результате возникновения чрезвычайной ситуации и меры по ликвидации её последствий.

Грамотное соблюдение норм и правил приведенных в нормативных документах позволяет снизить воздействие вредных и опасных факторов на окружающую среду и организм человека при работе над научно-исследовательским проектом.

Заключение

Нанесение функционального слоя LSC увеличивает проводимость на границе фаз и увеличивает снимаемую с ячейки мощность, что было продемонстрировано экспериментом.

Для нанесения тонкопленочных покрытий LSC целесообразно производить подачу кислорода. Бескислородная среда способствует образованию бедных кислородом фаз с низкой проводимостью, что подтверждается экспериментом.

Напыление под углом 75° способствует увеличению пористости и изменению электрохимических характеристик, но замедляет время напыления покрытия в 5 раз, что нецелесообразно на практике.

Нанесение композитного слоя катодного слоя LSC/GDC/LSC позволяет уменьшить толщину покрытия, что ведёт к меньшему расходу материала, пониженному сопротивлению напыленного на электролит слоя. Повышенная эффективность протекания химической реакции приводит к росту мощности выше, чем при напылении под углом.

Результаты сравнения работы исследовательских образцов ячеек с зарубежными аналогами показал более высокую удельную плотность мощности развиваемую ячейками производства ТПУ на температурах 800°C . Результаты на температурах 600°C несколько ниже, но соответствуют уровням мощностей ячеек иностранных коллег.

В целом, с учетом продемонстрированных в работе результатов, можно считать, что цель работы – поиск оптимальных режимов формирования катодного слоя ТОТЭ для увеличения плотности мощности снимаемой с ячейки, была достигнута. Полученные экспериментальные данные послужат основой для проведения дальнейших исследований в области создания среднетемпературных ТОТЭ.

В разделе «Социальная ответственность» рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности, проведен анализ опасных и вредных производственных факторов. К таковым относятся повышенный уровень шума, отклонение показателей микроклимата, недостаточная освещенность, повышенный уровень электромагнитных излучений, повышенный уровень напряжения. Источником всех вышеперечисленных производственных факторов является установка магнетронного распыления. Обоснованы мероприятия по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя. Рассмотрены вопросы экологической безопасности и безопасности в чрезвычайных ситуациях. Наиболее вероятной чрезвычайной ситуацией является возникновение пожара вследствие короткого замыкания токоведущих частей. Разработан порядок действия в результате возникновения чрезвычайной ситуации и меры по ликвидации её последствий.

Грамотное соблюдение норм и правил приведенных в нормативных документах позволяет снизить воздействие вредных и опасных факторов на окружающую среду и организм человека при работе над научно-исследовательским проектом.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» была проведена оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований, рассмотрен вопрос планирования научно-исследовательских работ, определены затраты, эффективность ресурсной и финансовой эффективности исследования.

Анализ конкурентных технических решений показал, что как, технические, так и экономические критерии оценки эффективности создаваемого продукта способны заинтересовать партнеров и инвесторов, завоевать доверие покупателей.

Список использованных источников

1. Anne-Claire Dupuis, Progress in Materials Science, Volume 56, Issue 3, March 2011, pp. 289–327.
2. 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. – М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017. – 392 с.: ил.
3. Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин «Электрохимические исследования ТОТЭ с композиционными электродами на основе $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ » VII Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (2011)
4. С.Я. Истомин, Е.В. Антипов. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Успехи химии, 82, 686 (2013).
5. Ludger Blum, Bert de Haart, Jürgen Malzbender, Norbert H. Menzler, Josef Remmel, Robert Steinberger-Wilckens. Recent Results in JÜLICH SOFC Technology Development // J. Power Sources. – 2013. – 241. Pp. 477-485.
6. Л.А. Дунюшкина. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.
7. Hou X., Choy K.-L. Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition // Chem. Vapor. Deposition. – 2006. – V. 12. – P. 583–596.
8. Perednis D. Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells: Dissertation / Swiss Federal Institute of Technology Zurich – Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich. – Zurich, 2003.
9. Паньков В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов // Вестник БГУ. – 2007. – Сер. 2. № 2. – С. 3–13.
10. Sahu N., Parija B., Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review // Indian J. Phys. – 2009. – V. 83. – № 4. – P. 493–502.
11. Schubert D.W., Dunkel T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution // Materials Research Innovations. – 2003. – V. 7. – P. 314.
12. Laukaitis G., Dudonis J., Milcius D. Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films // Vacuum. – 2007. – V. 81. – P. 1288–1291.
13. Laukaitis G., Dudonis J., Milcius D. Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. P. 2980–2987.

14. He X., Meng B., Sun Y., Liu B., Li M. Electron beam physical vapor deposition of YSZ electrolyte coatings for SOFCs // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 7159–7164.
15. Yang S., Kim K., Choi H. The Properties of Co- and Fe-Doped GDC for Low-Temperature Processing of Solid Oxide Fuel Cell by Electron-Beam Evaporation // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – № 8. – P. 5794–5799.
16. А. Иванов, Б. Смирнов. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование. // *Наноиндустрия*, #6, 36, 2012.
17. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 120–127.
18. Suh J. H., Kim H.S., Park C.G. Interfacial structure and crystallinity of YSZ thin films grown by ion beam sputtering for MFIS-FRAM // *Nanotechnology Materials and Devices Conference*. – 2006. – V. 1. – P. 702–703. – DOI: 10.1109/NMDC.2006.4388969.
19. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
20. Томский региональный центр коллективного пользования. Рентгеновский дифрактометр. <http://www.ckp.tsu.ru/about/equipment/7/22/> (Дата обращения: 26.04.2019 г.)
21. Binbin Gu, Jaka Sunarso, Yuan hang, Yufei Song, Guangming Yang, Wei Zhou, Zongping Shao - A high performance composite cathode with enhanced CO₂ resistance for low and intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // *J. Science Direct*. – 2018.
22. Fushao Li, Shubiao Xia, Yingxian Xu, Yuxing Yan, Chengke Sun, Long Jiang, Yunhui Huang - Ca₃Co₂O₆—Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathode material for solid oxide fuel cells// *J. Science Direct*. – 2017.
23. Shuli Li, Likun Zhang, Tian Xia, Qiang Li, Liping Sun, Lihua Huo, Hui Zhao - Synergistic effect study of EuBa_{0.98}Co₂O_{5+δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells// *J. Science Direct*. – 2018.
24. H.S. Noh, H. Lee, B.K. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, J.W. Son, Microstructural factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte (~1 μm) solid oxide fuel cells // *J. Power Sources* 196 (2011) 7169-7174.
25. A. Mai, V.A.C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II. Influence of the CGO interlayer // *Solid State Ionics* 176 (2005) 1341-1350.
26. F.C. Fonseca, S. Uhlenbruck, R. Nedelec, H.P. Buchkremer, Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells // *J. Power Sources* 195 (2010) 1599-1604.

27. Y. Tao, J. Shao, W.G. Wang, J. Wang, Optimisation and Evaluation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3 - \delta$ Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // FUEL CELLS 09, 2009, No. 5, 679–683.
28. Hyung Jong Choi, Kiho Bae, Steffen Grieshammer, Gwon Deok Han, Suk Won Park, Jun Woo Kim, Dong Young Jang, Junmo Koo, Ji-Won Son, Manfred Martin, Joon Hyung Shim, Surface Tuning of Solid Oxide Fuel Cell Cathode by Atomic Layer Deposition // Adv. Energy Mater. 2018, 1802506.
29. J. Yoon, S. Cho, J.-H. Kim, J.H. Lee, Z. Bi, A. Serquis, X. Zhang, A. Manthiram, H. Wang, Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films as a Cathode/Electrolyte Interface Layer for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells // Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 3868–3873
30. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ;
31. ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»;
32. ГОСТ 23000-78 «Система «человек-машина». Пульты управления. Общие эргономические требования»;
33. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»;
34. ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»;
35. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки»;
36. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»;
37. СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение»;
38. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах»;
39. ГОСТ 12.1.038-82 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1)».
40. ПРАВИЛА УСТРОЙСТВА ЭЛЕКТРОУСТАНОВОК. Седьмое издание, 2002.

Приложение А
(справочное)

Formation of the solid oxide fuel cell cathode by magnetron sputtering.

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4TM72	Кагазбеков Санжар Жаныбекович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.лаб. НПЛ ИПЭПТ	Ремнев Геннадий Ефимович	д.т.н		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Ажель Юлия Петровна			

A1 Fuel Cells

A fuel cell is an electrochemical cell that converts the chemical energy of a fuel (often hydrogen) and an oxidizing agent (often oxygen or atmospheric air) into electricity through a pair of redox reactions. Fuel cells are different from most batteries in requiring a continuous source of fuel and oxygen (usually from air) to sustain the chemical reaction, whereas in a battery the chemical energy usually comes from metals and their ions or oxides that are commonly already present in the battery, except in flow batteries. Fuel cells can produce electricity continuously for as long as fuel and oxygen are supplied.

The first fuel cells were invented in 1838. The first commercial use of fuel cells came more than a century later in NASA space programs to generate power for satellites and space capsules. Since then, fuel cells have been used in many other applications. Fuel cells are used for primary and backup power for commercial, industrial and residential buildings and in remote or inaccessible areas. They are also used to power fuel cell vehicles, including forklifts, automobiles, buses, boats, motorcycles and submarines.

There are many types of fuel cells, but they all consist of an anode, a cathode, and an electrolyte that allows ions, often positively charged hydrogen ions (protons), to move between the two sides of the fuel cell. At the anode a catalyst causes the fuel to undergo oxidation reactions that generate ions (often positively charged hydrogen ions) and electrons. The ions move from the anode to the cathode through the electrolyte. At the same time, electrons flow from the anode to the cathode through an external circuit, producing direct current electricity. At the cathode, another catalyst causes ions, electrons, and oxygen to react, forming water and possibly other products. Fuel cells are classified by the type of electrolyte they use and by the difference in startup time ranging from 1 second for proton exchange membrane fuel cells (PEM fuel cells, or PEMFC) to 10 minutes for solid oxide fuel cells (SOFC). A related technology is flow batteries, in which the fuel

can be regenerated by recharging. Individual fuel cells produce relatively small electrical potentials, about 0.7 volts, so cells are "stacked", or placed in series, to create sufficient voltage to meet an application's requirements. In addition to electricity, fuel cells produce water, heat and, depending on the fuel source, very small amounts of nitrogen dioxide and other emissions. The energy efficiency of a fuel cell is generally between 40–60%; however, if waste heat is captured in a cogeneration scheme, efficiencies of up to 85% can be obtained.

A1.1 Fuel Cell designs and types

Fuel cells come in many varieties; however, they all work in the same general manner. They are made up of three adjacent segments: the anode, the electrolyte, and the cathode. Two chemical reactions occur at the interfaces of the three different segments. The net result of the two reactions is that fuel is consumed, water or carbon dioxide is created, and an electric current is created, which can be used to power electrical devices, normally referred to as the load.

At the anode a catalyst oxidizes the fuel, usually hydrogen, turning the fuel into a positively charged ion and a negatively charged electron. The electrolyte is a substance specifically designed so ions can pass through it, but the electrons cannot. The freed electrons travel through a wire creating the electric current. The ions travel through the electrolyte to the cathode. Once reaching the cathode, the ions are reunited with the electrons and the two react with a third chemical, usually oxygen, to create water or carbon dioxide.

Design features in a fuel cell include:

- the electrolyte substance, which usually defines the type of fuel cell, and can be made from a number of substances like potassium hydroxide, salt carbonates, and phosphoric acid;
- the fuel that is used (the most common fuel is hydrogen);
- the anode catalyst, usually fine platinum powder, breaks down the fuel into electrons and ions;
- the cathode catalyst, often nickel, converts ions into waste chemicals, with water being the most common type of waste;
- gas diffusion layers that are designed to resist oxidization;

A typical fuel cell produces a voltage from 0.6 V to 0.7 V at full rated load.

Voltage decreases as current increases, due to several factors:

- activation loss;
- ohm losses (voltage drop due to resistance of the cell components and interconnections);

- mass transport loss (depletion of reactants at catalyst sites under high loads, causing rapid loss of voltage);

To deliver the desired amount of energy, the fuel cells can be combined in series to yield higher voltage, and in parallel to allow a higher current to be supplied. Such a design is called a fuel cell stack. The cell surface area can also be increased, to allow higher current from each cell. Within the stack, reactant gases must be distributed uniformly over each of the cells to maximize the power output.

A1.1.1 Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs).

In the archetypical hydrogen–oxide proton exchange membrane fuel cell design, a proton-conducting polymer membrane (typically nafion) contains the electrolyte solution that separates the anode and cathode sides. This was called a "solid polymer electrolyte fuel cell" (SPEFC) in the early 1970s, before the proton exchange mechanism was well understood.

On the anode side, hydrogen diffuses to the anode catalyst where it later dissociates into protons and electrons. These protons often react with oxidants causing them to become what are commonly referred to as multi-facilitated proton membranes. The protons are conducted through the membrane to the cathode, but the electrons are forced to travel in an external circuit (supplying power) because the membrane is electrically insulating. On the cathode catalyst, oxygen molecules react with the electrons (which have traveled through the external circuit) and protons to form water.

In addition to this pure hydrogen type, there are hydrocarbon fuels for fuel cells, including diesel, methanol (see: direct-methanol fuel cells and indirect methanol fuel cells) and chemical hydrides. The waste products with these types of fuel are carbon dioxide and water. When hydrogen is used, the CO₂ is released when methane from natural gas is combined with steam, in a process called steam methane reforming, to produce the hydrogen. This can take place in a different location to the fuel cell, potentially allowing the hydrogen fuel cell to be used indoors, for example, in fork lifts.

The different components of a PEMFC are:

- bipolar plates;
- electrodes;
- catalyst;
- membrane;
- necessary hardware such as current collectors and gaskets.

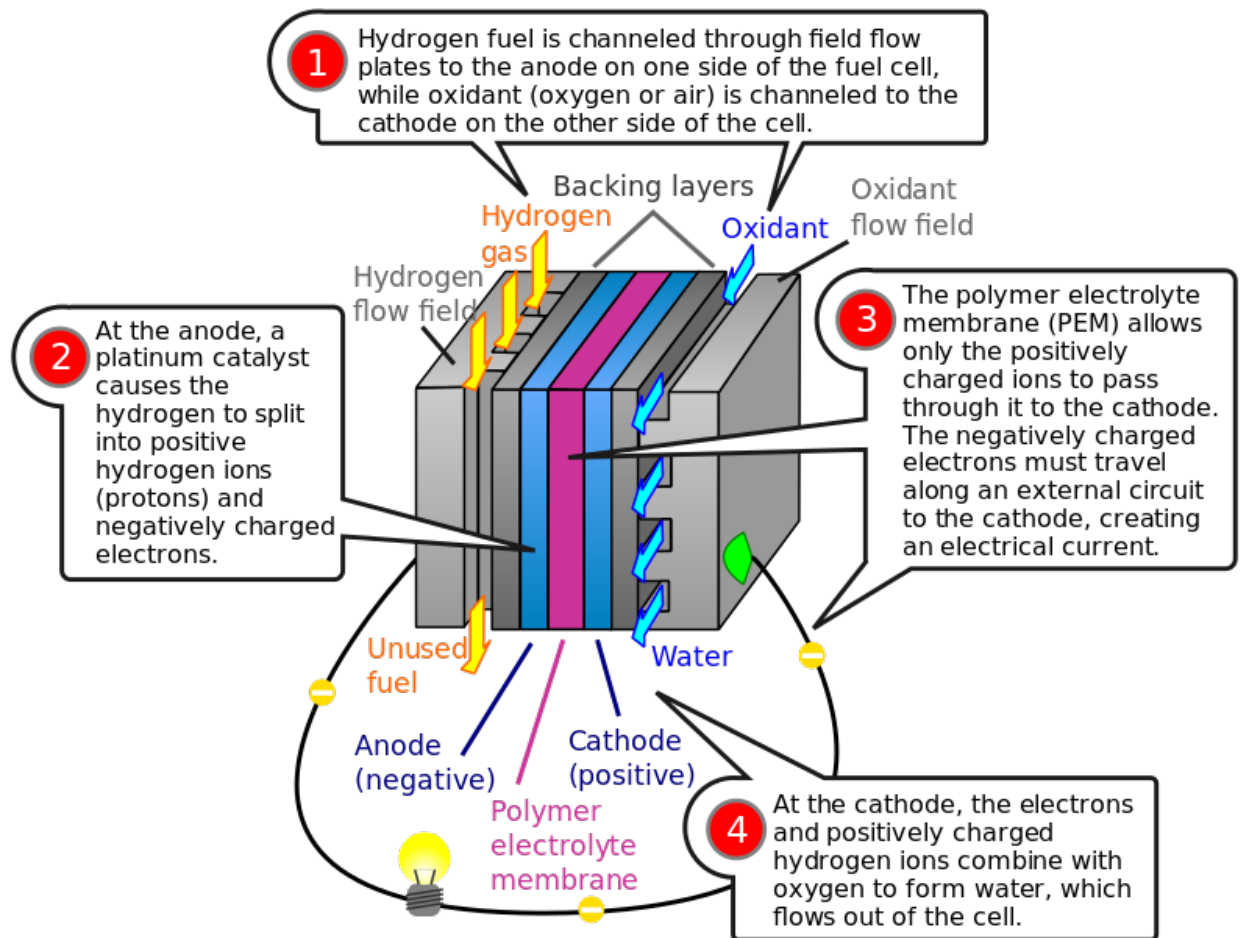


Figure A1 – Construction of a typical proton exchange membrane fuel cell

The materials used for different parts of the fuel cells differ by type. The bipolar plates may be made of different types of materials, such as, metal, coated metal, graphite, flexible graphite, C–C composite, carbon–polymer composites etc. The membrane electrode assembly (MEA) is referred as the heart of the PEMFC and is usually made of a proton exchange membrane sandwiched between two

catalyst-coated carbon papers. Platinum and/or similar type of noble metals are usually used as the catalyst for PEMFC. The electrolyte could be a polymer membrane.

One of this fuel cells design issues is cost. In 2013, the Department of Energy estimated that 80-kW automotive fuel cell system costs of \$67 per kilowatt could be achieved, assuming volume production of 100,000 automotive units per year and \$55 per kilowatt could be achieved, assuming volume production of 500,000 units per year. Many companies are working on techniques to reduce cost in a variety of ways including reducing the amount of platinum needed in each individual cell. Ballard Power Systems has experimented with a catalyst enhanced with carbon silk, which allows a 30% reduction (1 mg/cm^2 to 0.7 mg/cm^2) in platinum usage without reduction in performance. Monash University, Melbourne uses PEDOT as a cathode. A 2011 published study documented the first metal-free electro-catalyst using relatively inexpensive doped carbon nanotubes, which are less than 1% the cost of platinum and are of equal or superior performance. A recently published article demonstrated how the environmental burdens change when using carbon nanotubes as carbon substrate for platinum.

Another issue is water and air management in PEMFCs. In this type of fuel cell, the membrane must be hydrated, requiring water to be evaporated at precisely the same rate that it is produced. If water is evaporated too quickly, the membrane dries, resistance across it increases, and eventually it will crack, creating a gas "short circuit" where hydrogen and oxygen combine directly, generating heat that will damage the fuel cell. If the water is evaporated too slowly, the electrodes will flood, preventing the reactants from reaching the catalyst and stopping the reaction. Methods to manage water in cells are being developed like electroosmotic pumps focusing on flow control. Just as in a combustion engine, a steady ratio between the reactant and oxygen is necessary to keep the fuel cell operating efficiently.

Temperature management is another serious issue for PEMFECs. The same temperature must be maintained throughout the cell in order to prevent destruction of the cell through thermal loading. This is particularly challenging as the $2\text{H}_2 +$

$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ reaction is highly exothermic, so a large quantity of heat is generated within the fuel cell.

Stationary fuel cell applications typically require more than 40,000 hours of reliable operation at a temperature of $-35\text{ }^\circ\text{C}$ to $40\text{ }^\circ\text{C}$, while automotive fuel cells require a 5,000-hour lifespan (the equivalent of 240,000 km) under extreme temperatures. Current service life is 2,500 hours. Automotive engines must also be able to start reliably at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ and have a high power-to-volume ratio (typically 2.5 kW per liter).

Limited carbon monoxide tolerance of some (non-PEDOT) cathodes is another issue.

A1.1.2 Solid acid fuel cell (SAFC).

SAFCs are a class of fuel cells characterized by the use of a solid acid material as the electrolyte. Similar to proton exchange membrane fuel cells and solid oxide fuel cells, they extract electricity from the electrochemical conversion of hydrogen- and oxygen-containing gases, leaving only water as a byproduct. Current SAFC systems use hydrogen gas obtained from a range of different fuels, such as industrial-grade propane and diesel. They operate at mid-range temperatures, from 200 to $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Hydrogen gas is channeled to the anode, where it is split into protons and electrons. Protons travel through the solid acid electrolyte to reach the Cathode, while electrons travel to the cathode through an external circuit, generating electricity. At the cathode, protons and electrons recombine along with oxygen to produce water that is then removed from the system.

The operation of SAFCs at mid-range temperatures allows them to utilize materials that would otherwise be damaged at high temperatures, such as standard metal components and flexible polymers. These temperatures also make SAFCs tolerant to impurities in their hydrogen source of fuel, such as carbon monoxide or sulfur components. For example, SAFCs can utilize hydrogen gas extracted from propane, natural gas, diesel, and other hydrocarbons.

Solid acids are chemical intermediates between salts and acids, such as CsHSO_4 . Solid acids of interest for fuel cell applications are those whose chemistry is based on oxyanion groups (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) linked together by hydrogen bonds and charge-balanced by large cation species (Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+).

At low temperatures, solid acids have an ordered molecular structure like most salts. At warmer temperatures (between 140 and 150 degrees Celsius for CsHSO_4), some solid acids undergo a phase transition to become highly disordered "super-protonic" structures, which increases conductivity by several orders of magnitude. When used in fuel cells, this high conductivity allows for efficiencies of up to 50% on various fuels.

The first proof-of-concept SAFCs were developed in 2000 using cesium hydrogen sulfate (CsHSO_4). However, fuel cells using acid sulfates as an electrolyte result in byproducts that severely degrade the fuel cell anode, which leads to diminished power output after only modest usage.

Current SAFC systems use cesium dihydrogen phosphate (CsH_2PO_4) and have demonstrated lifetimes in the thousands of hours. When undergoing a super-protonic phase transition, CsH_2PO_4 experiences an increase in conductivity by four orders of magnitude. In 2005, it was shown that CsH_2PO_4 could stably undergo the super-protonic phase transition in a humid atmosphere at an "intermediate" temperature of 250 °C, making it an ideal solid acid electrolyte to use in a fuel cell. A humid environment in a fuel cell is necessary to prevent certain solid acids (such as CsH_2PO_4) from dehydration and dissociation into a salt and water vapor.

A1.1.3 Alkaline fuel cells (AFCs).

The alkaline fuel cell (AFC), also known as the Bacon fuel cell, named after its British inventor, Francis Thomas Bacon, is one of the most developed fuel cell technologies. NASA has used alkaline fuel cells since the mid-1960s, in Apollo-series missions and on the Space Shuttle. Alkaline fuel cells (fig. A) consume hydrogen and pure oxygen producing potable water, heat, and electricity. They are among the most efficient fuel cells, having the potential to reach 70%.

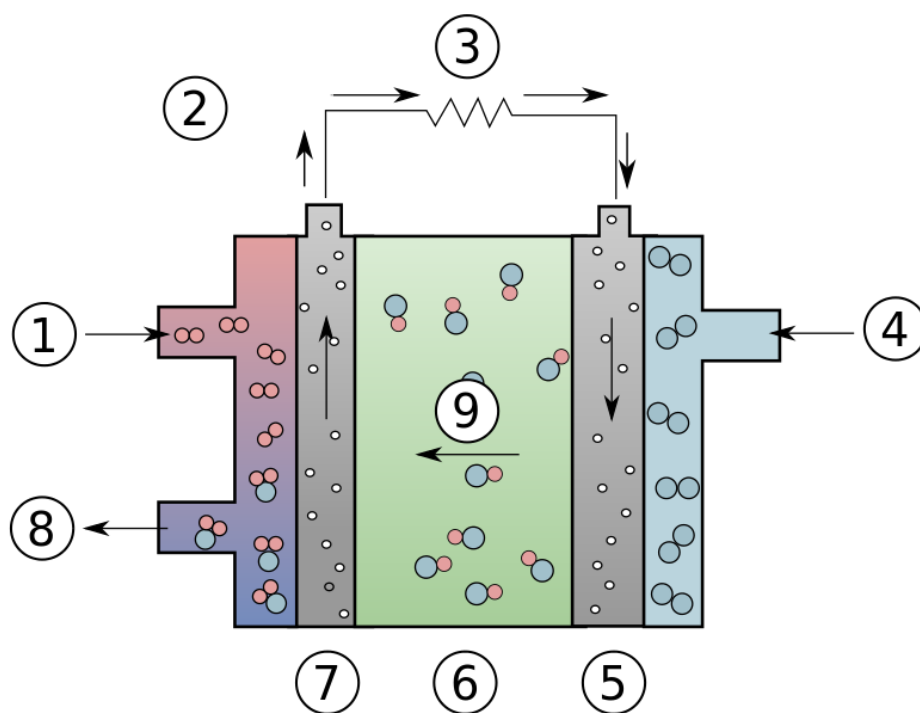


Figure A2. Alkaline fuel cell diagram 1 – hydrogen, 2 – electron flow, 3 – load, 4 – oxygen, 5 – cathode, 6 – electrolyte, 7 – anode, 8 – water, 9 – hydroxyl ions.

The fuel cell produces power through a redox reaction between hydrogen and oxygen producing water and releasing electrons. The electrons flow through an external circuit and return to the cathode, reducing oxygen in the reaction producing hydroxide ions. The net reaction consumes one oxygen molecule and

two hydrogen molecules in the production of two water molecules. Electricity and heat are formed as by-products of this reaction.

The two electrodes are separated by a porous matrix saturated with an aqueous alkaline solution, such as potassium hydroxide (KOH). Aqueous alkaline solutions do not reject carbon dioxide (CO_2) so the fuel cell can become "poisoned" through the conversion of KOH to potassium carbonate (K_2CO_3). Because of this, alkaline fuel cells typically operate on pure oxygen, or at least purified air and would incorporate a 'scrubber' into the design to clean out as much of the carbon dioxide as is possible. Because the generation and storage requirements of oxygen make pure-oxygen AFCs expensive, there are few companies engaged in active development of the technology. The main mechanisms of poisoning are blocking of the pores in the cathode with K_2CO_3 , which is not reversible, and reduction in the ionic conductivity of the electrolyte, which may be reversible by returning the KOH to its original concentration. An alternate method involves simply replacing the KOH which returns the cell back to its original output.

When carbon dioxide reacts with the electrolyte carbonates are formed. The carbonates could precipitate on the pores of electrodes that eventually block them. It has been found that AFCs operating at higher temperature do not show a reduction in performance, whereas at around room temperature, a significant drop in performance has been shown. The carbonate poisoning at ambient temperature is thought to be a result of the low solubility of K_2CO_3 around room temperature, which leads to precipitation of K_2CO_3 that blocks the electrode pores. Also, these precipitants gradually decrease the hydrophobicity of the electrode backing layer leading to structural degradation and electrode flooding.

However, the charge-carrying hydroxyl ions in the electrolyte can react with carbon dioxide from organic fuel oxidation (i.e. methanol, formic acid) or air to form carbonate species. There is an issue that carbonate formation depletes hydroxyl ions from the electrolyte, which reduces electrolyte conductivity and consequently cell performance. As well as these bulk effects, the effect on water

management due to a change in vapor pressure and/or a change in electrolyte volume can be detrimental as well.

Because of this poisoning effect, two main variants of AFCs exist: static electrolyte and flowing electrolyte. Static, or immobilized, electrolyte cells of the type used in the Apollo space craft and the Space Shuttle typically use an asbestos separator saturated in potassium hydroxide. Water production is controlled by evaporation from the anode, as pictured above, which produces pure water that may be reclaimed for other uses. These fuel cells typically use platinum catalysts to achieve maximum volumetric and specific efficiencies.

Flowing electrolyte designs use a more open matrix that allows the electrolyte to flow either between the electrodes (parallel to the electrodes) or through the electrodes in a transverse direction (the ASK-type or EloFlux fuel cell). In parallel-flow electrolyte designs, the water produced is retained in the electrolyte, and old electrolyte may be exchanged for fresh, in a manner analogous to an oil change in a car. More space is required between electrodes to enable this flow, and this translates into an increase in cell resistance, decreasing power output compared to immobilized electrolyte designs. A further challenge for the technology is how severe the problem of permanent blocking of the cathode is by K_2CO_3 ; some published reports have indicated thousands of hours of operation on air. These designs have used both platinum and non-noble metal catalysts, resulting in increased efficiencies and increased cost.

The EloFlux design, with its transverse flow of electrolyte, has the advantage of low-cost construction and replaceable electrolyte but so far has only been demonstrated using oxygen.

The electrodes consist of a double layer structure: an active electro-catalyst layer and a hydrophobic layer. The active layer consists of an organic mixture which is ground and then rolled at room temperature to form a crosslinked self-supporting sheet. The hydrophobic structure prevents the electrolyte from leaking into the reactant gas flow channels and ensures diffusion of the gases to the reaction site. The two layers are then pressed onto a conducting metal mesh, and

sintering completes the process. Further variations on the alkaline fuel cell include the metal hydride fuel cell and the direct borohydride fuel cell.

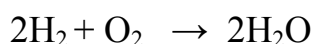
A1.1.4 Solid oxide fuel cells (SOFCs).

A solid oxide fuel cell is an electrochemical conversion device that produces electricity directly from oxidizing a fuel. Fuel cells are characterized by their electrolyte material; the SOFC has a solid oxide or ceramic electrolyte.

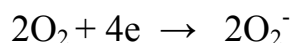
Advantages of this class of fuel cells include high combined heat and power efficiency, long-term stability, fuel flexibility, low emissions, and relatively low cost. The largest disadvantage is the high operating temperature which results in longer start-up times and mechanical and chemical compatibility issues.

A solid oxide fuel cell (fig. A) is made up of four layers, three of which are ceramics (hence the name). A single cell consisting of these four layers stacked together is typically only a few millimeters thick. Hundreds of these cells are then connected in series to form what most people refer to as an "SOFC stack". The ceramics used in SOFCs do not become electrically and ionically active until they reach very high temperature and as a consequence, the stacks have to run at temperatures ranging from 500 to 1,000 °C. Reduction of oxygen into oxygen ions occurs at the cathode. These ions can then diffuse through the solid oxide electrolyte to the anode where they can electrochemically oxidize the fuel. In this reaction, a water byproduct is given off as well as two electrons. These electrons then flow through an external circuit where they can do work. The cycle then repeats as those electrons enter the cathode material again.

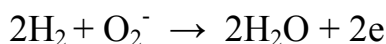
The overall reaction follows:



Cathode:



Anode:



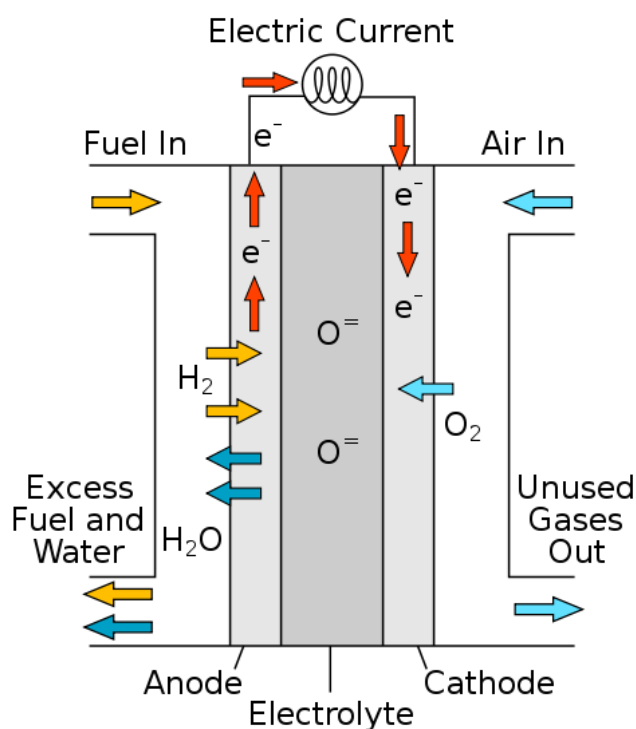


Figure A3. Diagram of solid oxide fuel cell

The ceramic anode layer must be very porous to allow the fuel to flow towards the electrolyte. Consequently, granular matter is often selected for anode fabrication procedures. Like the cathode, it must conduct electrons, with ionic conductivity a definite asset. The most common material used is a cermet made up of nickel mixed with the ceramic material that is used for the electrolyte in that particular cell, typically YSZ (yttrium stabilized zirconium) nanomaterial-based catalysts, this YSZ part helps stop the grain growth of nickel. Larger grains of nickel would reduce the contact area that ions can be conducted through, which would lower the cell's efficiency. The anode is commonly the thickest and strongest layer in each individual cell, because it has the smallest polarization losses, and is often the layer that provides the mechanical support. Electrochemically speaking, the anode's job is to use the oxygen ions that diffuse through the electrolyte to oxidize the hydrogen fuel. The oxidation reaction between the oxygen ions and the hydrogen produces heat as well as water and electricity. If the fuel is a light hydrocarbon, for example, methane, another function of the anode is to act as a catalyst for steam reforming the fuel into hydrogen. This provides another operational benefit to the fuel cell stack because the reforming reaction is

endothermic, which cools the stack internally. Perovskite materials (mixed ionic/electronic conducting ceramics) have been shown to produce a power density of 0.6 W/cm² at 0.7 V at 800 °C which is possible because they have the ability to overcome larger activation energy.

The electrolyte is a dense layer of ceramic that conducts oxygen ions. Its electronic conductivity must be kept as low as possible to prevent losses from leakage currents. The high operating temperatures of SOFCs allow the kinetics of oxygen ion transport to be sufficient for good performance. However, as the operating temperature approaches the lower limit for SOFCs at around 600 °C, the electrolyte begins to have large ionic transport resistances and affect the performance. Popular electrolyte materials include yttrium-stabilized zirconium (YSZ) (often the 8% form 8YSZ), scandium stabilized zirconium (ScSZ) (usually 9% Sc₂O₃ – 9ScSZ) and gadolinium doped ceria (GDC). The electrolyte material has crucial influence on the cell performances. Detrimental reactions between YSZ electrolytes and modern cathodes such as lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) have been found, and can be prevented by thin (<100 nm) ceria diffusion barriers.

If the conductivity for oxygen ions in SOFC can remain high even at lower temperatures (current target in research ~500 °C), material choices for SOFC will broaden and many existing problems can potentially be solved. Certain processing techniques such as thin film deposition by magnetron sputtering can help solve this problem with existing materials by:

- reducing the traveling distance of oxygen ions and electrolyte resistance as resistance is proportional to conductor length;
- producing grain structures that are less resistive such as columnar grain structure;
- controlling the microstructural nano-crystalline fine grains to achieve "fine-tuning" of electrical properties;
- building composite possessing large interfacial areas as interfaces have been shown to have extraordinary electrical properties.

The cathode, or air electrode, is a thin porous layer on the electrolyte where oxygen reduction takes place.

Cathode materials must be, at a minimum, electronically conductive. Currently, lanthanum strontium manganite (LSM) is the cathode material of choice for commercial use because of its compatibility with doped zirconia electrolytes. Mechanically, it has a similar coefficient of thermal expansion to YSZ and thus limits stress buildup because of CTE mismatch. Also, LSM has low levels of chemical reactivity with YSZ which extends the lifetime of the materials. Unfortunately, LSM is a poor ionic conductor, and so the electrochemically active reaction is limited to the triple phase boundary (TPB) where the electrolyte, air and electrode meet. LSM works well as a cathode at high temperatures, but its performance quickly falls as the operating temperature is lowered below 800 °C. In order to increase the reaction zone beyond the TPB, a potential cathode material must be able to conduct both electrons and oxygen ions. Composite cathodes consisting of LSM YSZ have been used to increase this triple phase boundary length. Mixed ionic/electronic conducting (MIEC) ceramics, such as perovskite LSCF, are also being researched for use in intermediate temperature SOFCs as they are more active and can make up for the increase in the activation energy of the reaction.