

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт: Физико-технический
Направление подготовки: Техническая физика
Кафедра: Экспериментальной физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНОДНОГО СЛОЯ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
УДК 539.23:621.352.6:621.357.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОД31	Ромбаева М.Р.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ЭФ	Ковальчук А.Н.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ПФ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ЭФ ФТИ	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н., профессор		

Томск – 2017 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Физико-технический институт
 Направление подготовки: Техническая физика
 Кафедра: Экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой

 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
ОД31	Ромбаевой Майе Рамазановне

Тема работы:

Формирование функционального анодного слоя для тонкопленочных твердооксидных топливных элементов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1. Установка вакуумного напыления типа УВН – 6.1; 2. Анодные подложки NiO-YSZ; 3. Zr-Y и Ni мишени; 4. Паста $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_3$; 5. Устройство ProboStat TM
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки и техники в области твердооксидных топливных элементов. 2. Постановка цели и задач научного исследования. 3. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ, полученного методом магнетронного распыления и трафаретной печати. 4. Обсуждение результатов проведенных исследований. 5. Заключение по проделанной работе.

Перечень графического материала	<ol style="list-style-type: none"> 1. Формирование функционального анодного слоя для тонкопленочных твердооксидных топливных элементов; 2. Актуальность; 3. Цель работы; 4. Задачи работы; 5. Формирование функционального NiO/YSZ анода; 6. Поверхность Ni/YSZ пленки анода; 7. Отжиг пленки функционального NiO/YSZ анода; 8. Дифрактограммы анодного слоя ячейки ТОТЭ; 9. Дифрактограммы NiO/YSZ пленок ячейки ТОТЭ; 10. Сканирующая электронная микроскопия пленки NiO/YSZ; 11. Формирование ячейки ТОТЭ; 12. Сканирующая электронная микроскопия ячеек ТОТЭ; 13. Электрохимические характеристики ячеек ТОТЭ; 14. Заключение.
--	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент кафедры менеджмента, Верховская М.В.
Социальная ответственность	Ассистент кафедры прикладной физики, Гоголева Т.С.

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент каф. ЭФ ФТИ	Ковальчук А.Н.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОД31	Ромбаева М.Р.		

**Результаты обучения бакалавров
направления 16.03.01 «Техническая физика»
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Использовать фундаментальные законы природы и естественнонаучных дисциплин, физико-математический аппарат, методы математического анализа, моделирования, оптимизации и статистики для решения задач в различных отраслях технической физики.	Требования ФГОС (ПК-2, 3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Участвовать в теоретических и экспериментальных исследованиях в различных отраслях технической физики, связанных с современными высокотехнологическими способами обработки материалов, основанными на использовании радиационных и плазменных потоков; самостоятельно осваивать современную физическую аналитическую и технологическую аппаратуру, применять современные методы исследования свойств материалов и различных структур, проводить стандартные и сертификационные испытания технологических процессов, оборудования и изделий, изучать научно-техническую информацию, разрабатывать адекватные физические и математические модели изучаемых объектов.	Требования ФГОС (ПК-4, 10, 11, 12, 13). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Владеть основными методами работы с информацией, самостоятельно работать на компьютере в средах современных операционных систем и наиболее распространенных прикладных программ и программ компьютерной графики, применять современные образовательные и информационные технологии.	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 7). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Знать иностранный язык на уровне, позволяющем работать с научно-технической литературой и участвовать в международном сотрудничестве в области технической физики.	Требования ФГОС (ПК-8). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Участвовать в производственно-технологической деятельности, определять основные параметры технологических процессов, анализировать свойства физико-технических объектов, изделий и материалов, применять современные информационные технологии, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров, обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов и изделий.	Требования ФГОС (ПК-14, 15, 17). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации изделий, элементы экономического анализа производственно-технологических циклов, знать и выполнять правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда.	Требования ФГОС (ПК-16, 18). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P7	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, разрабатывать функциональные и структурные схемы элементов и узлов экспериментальных и промышленных электрофизических установок, реализующих современные пучковые и плазменные технологии, проектировать	Требования ФГОС (ПК-19, 20). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
	технологические процессы и оборудование с использованием современных информационных технологий.	EUR-ACE и FEANI
P8	Участвовать в организационно-управленческой деятельности, уметь работать в команде и организовывать работу исполнителей, находить и принимать управленческие решения.	Требования ФГОС (ОК-3, ПК-21, 22, 23). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Внедрять и коммерциализировать результаты исследований и проектно-конструкторских разработок, уметь оценивать инновационный потенциал новой продукции в области современных технологий, основанных на использовании радиационных и плазменных потоков.	Требования ФГОС (ПК-21, 22, 23, 24). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<i>Универсальные компетенции</i>		
P10	Осознавать социальную значимость своей профессии, развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять свое научное мировоззрение, повышать свою квалификацию и мастерство, поддерживать здоровый образ жизни	Требования ФГОС (ОК-1, 2, 6, ПК-1). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового и профессионального общения, владеть навыками публичной дискуссии, создавать и редактировать тексты профессионального назначения.	Требования ФГОС (ОК-2). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Уметь критически переосмысливать свой накопленный социальный и профессиональный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, следовать этическим и правовым нормам и нести ответственность за последствия своей профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ОК-5, 7, ПК-3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа представлена на 94 листах машинописного текста, включает 29 иллюстраций, 23 таблицы, 56 источников литературы.

Ключевые слова: твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), NiO/YSZ – анод, функциональный анодный NiO/YSZ слой, LSCF-CGO – катод, реактивное магнетронное распыление.

Объектом исследования являются твёрдооксидные топливные элементы с анодным NiO/YSZ функциональным слоем и YSZ электролитом, полученными путём распыления Zr-Y и Ni мишеней в атмосфере аргона и кислорода при помощи импульсного биполярного источника питания, и LSCF-CGO катодом, сформированным методом трафаретной печати.

Целью данной работы является формирование тонкоплёночного твёрдооксидного топливного элемента с функциональным анодным слоем на несущей анодной основе и изучение влияния содержания NiO в функциональном слое на эксплуатационные характеристики ТОТЭ.

В процессе исследования проводились измерения электрохимических характеристик полученных ТОТЭ при рабочей температуре 800° С, а также изучение зависимости удельной мощности ячеек от температуры.

В результате исследования было выявлено, что топливная ячейка (ТЯ) с функциональным анодным слоем, сформированным методом магнетронного распыления и содержащимся в нем 60% об. NiO, демонстрирует самую большую удельную мощность – 1240 мВт/см², что примерно на 30% больше, чем удельная мощность ячейки вообще без анодного функционального слоя.

Оглавление

РЕФЕРАТ.....	6
Введение.....	9
Глава 1. Твёрдооксидный топливный элемент (ТОТЭ).....	12
1.1. Принцип работы ТОТЭ	12
1. 2. Физические процессы, протекающие в электродах	14
1. 3. Материалы ТОТЭ.....	20
1.3.1. Материалы электролита	20
1.3.1.1. YSZ электролит	21
1.3.1.2. CGO электролит	23
1.3.1.3. LSGM электролит	24
1. 3. 2. Анодные материалы	25
1. 3. 3. Катодные материалы	27
1. 4. Стекло ТОТЭ	32
Глава 2. Объекты и методы исследования ТОТЭ.....	36
2. 1. Магнетронное распыление.....	36
2. 1. 1. Установка вакуумного напыления типа УВН – 6.1.....	38
2. 2. Дифрактометр XRD-6000.....	40
2. 3. Сканирующий электронный микроскоп Philips SEM 515	41
2. 5. Метод трафаретной печати	42
2. 6. Методы исследования электрохимических характеристик ТОТЭ ..	42
2.6.1. ProboStat TM	44
Глава 3. Исследование электрических характеристик ячеек ТОТЭ	46
3. 1. Формирование анодного функционального слоя.....	46
3. 3. Формирование ячейки ТОТЭ.....	46
3. 4. Исследование электрических характеристик топливных ячеек	46
3. 5. Обсуждение результатов	46
Глава 4. Социальная ответственность	46
4.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	46

4.2. Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на установке Булат-2 и ПЭВМ.....	46
4.2.1. Организационные мероприятия	46
4.2.2. Организация рабочего места оператора ПЭВМ	46
4.2.3. Правила безопасности при работе на установке Булат-2	46
4.2.5. Безопасные условия работы.....	46
4.2.6. Электробезопасность.....	46
4.3. Выводы по разделу «Социальная ответственность».....	46
Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	48
5.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	49
5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	49
5.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	49
5.1.3. SWOT-анализ.....	50
5.2. Планирование научно-исследовательских работ	52
5.2.1. Структура работ в рамках научного исследования	52
5.2.2. Разработка графика проведения научного исследования.....	53
5.3. Бюджет научно-технического исследования	55
5.3.1. Затраты на расходные материалы	55
5.3.2. Затраты на персонал	55
5.3.2.1. Отчисления во внебюджетные фонды.....	57
5.3.3. Накладные расходы	57
5.4. Оценка научно-технического эффекта	58
5.5. Выводы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	60
Заключение	62
Список использованной литературы	62

Введение

Сокращение запасов ископаемых источников энергии и стремительное ухудшение экологической обстановки ставят ученых перед необходимостью поиска новых высокоэффективных и безопасных способов генерации электроэнергии. Одно из активно развивающихся направлений связано с созданием энергоустановок на основе топливных элементов, напрямую преобразующих химическую энергию окислительно – восстановительной реакции (ОВР) в электрическую.

Из всех существующих в настоящее время топливных элементов наибольшее распространение получили твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), поскольку КПД производимой электрической энергии является самым высоким из всех топливных элементов (ТЭ) – около 60% [1]. Высокие рабочие температуры (700-1000° С) позволяют избежать использования дорогостоящих катализаторов, а также создают условия для использования различных типов топлива без специальной предварительной обработки. Топливом для ТОТЭ служит не только водород, но и разнообразные углеводородные виды топлива. Помимо этого, высокие рабочие температуры делают возможным комбинированное производство тепловой и электрической энергии для генерации пара высокого давления, тем самым повышая КПД установки до 85% [2].

Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, проводящий ток благодаря переносу ионов кислорода. Наиболее распространенным материалом электролита является керамика YSZ на основе диоксида циркония ZrO_2 допированного оксидом иттрия Y_2O_3 . По обе стороны от электролита располагаются электроды. В качестве анода традиционно используется никелевый кермет (NiO/YSZ), а материалом катода служит манганат лантана стронция $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (LSM).

Электрическая проводимость электролитов на основе диоксида циркония становится приемлемой лишь при температурах выше 900° С,

поэтому ТЭ с твёрдооксидными электролитами работают при температурах 900-1000° С. Высокая рабочая температура представляет собой основную проблему использования ТОТЭ.

Для снижения рабочей температуры широко используется уменьшение толщины электролита, а, следовательно, и омического сопротивления ячейки. В настоящее время создание приемлемых по стоимости и эксплуатационным характеристикам электрохимических генераторов на основе ТОТЭ связывают с пленочными технологиями. Однако преимущества тонкопленочного электролита не будут использованы в полной мере, если размер частиц, из которых состоят электроды, будет соизмерим или будет превышать толщину электролита. Поэтому для формирования развитой трехфазной границы газ/пористый электрод/твердый электролит необходимы наноструктурные электроды. Актуальные на сегодняшний день пленочные технологии позволяют создать анод с развитой трехфазной границей путем нанесения тонкопленочного анодного покрытия на анодную подложку. Это значительно улучшает характеристики топливного элемента за счет снижения активационных потерь.

В связи с выше изложенным, целью выпускной квалификационной работы является формирование тонкопленочного ТОТЭ с функциональным анодным слоем на несущей анодной основе и изучение влияния содержания NiO в функциональном слое на эксплуатационные характеристики ТОТЭ.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

- исследовать режимы магнетронного распыления Ni и Zr-Y катодов в атмосфере Ar и O₂, т.е. проанализировать влияние давления, расходов газа, температуры подложки на структуру и свойства получаемого NiO/YSZ покрытия толщиной ~ 1-4 мкм, наносимого на поверхность NiO/YSZ анода ТОТЭ (400 мкм);
- сформировать единичную топливную ячейку ТОТЭ с функциональным анодным слоем при разном содержании NiO в объеме;

- исследовать микроструктуру и фазовый состав функционального анодного слоя методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа;
- исследовать электрохимические характеристики (вольтамперные и мощностные) образцов ячеек ТОТЭ с функциональным анодным слоем;
- изучить влияние структуры и свойств наносимого функционального анодного слоя на характеристики топливной ячейки в целом.

Глава 1. Твёрдооксидный топливный элемент (ТОТЭ)

1.1. Принцип работы ТОТЭ

ТЭ относится к классу химических источников тока, в которых без каких-либо механических устройств энергия химической реакции топлива и окислителя электрохимическим методом преобразуется в электроэнергию. Отличие ТЭ от других химических источников тока заключается в том, что реагенты (топливо и окислитель) не входят в их конструкцию. ТЭ способен генерировать электроэнергию до тех пор, пока в него поступают реагенты и отводятся продукты их взаимодействия [3].

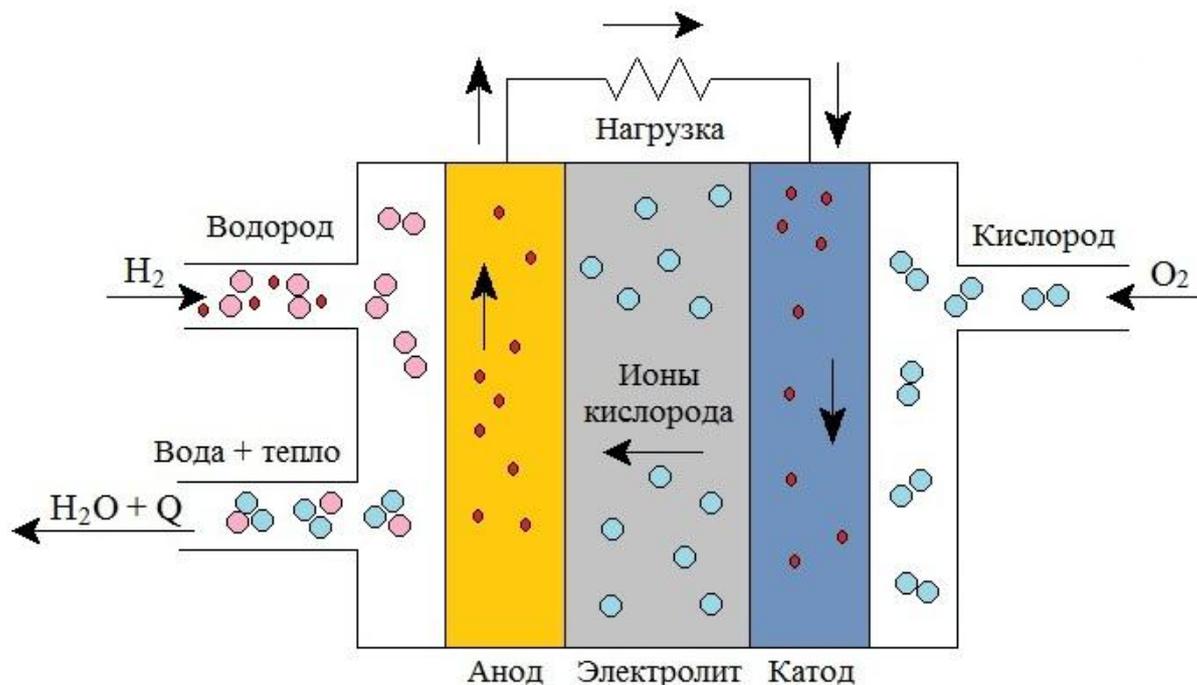


Рисунок 1. 1 – Схема ТОТЭ.

На рис. 1. 1 схематически изображены конструкция и принцип работы ТОТЭ. Он представляет собой электрохимическую ячейку с двумя электродными пространствами, разделенными газоплотным твердым кислородпроводящим электролитом, на противоположные стороны которого нанесены пористые электроды (анод и катод).

Через систему газовых каналов к аноду и катоду ТОТЭ отдельно и непрерывно подводятся соответственно топливо и воздух. Компоненты топлива

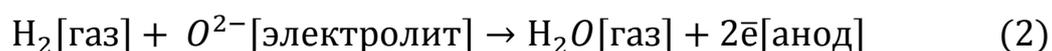
и кислород из воздуха диффундируют сквозь электроды к поверхности твердого электролита, где на трехфазной границе газ/электрод/электролит в 3 этапа происходят электрохимические реакции.

Этап 1: восстановление окислителя с образованием отрицательного иона (например, O^{2-}) на катоде ТЭ, определяемое полуреакцией:



Этап 2: транспорт полученного иона через электролитическую мембрану.

Этап 3: окисление топлива на аноде ТЭ (восстановление окислителя на катоде) с образованием продуктов реакции (например, H_2O), описываемое полуреакцией:



Суммарная реакция при этом имеет вид:



Каждая из вышеприведенных полуреакций имеет свой восстановительный потенциал, сумма которых представляет собой теоретическое напряжение 1,23 В на одной ячейке, определяемое уравнением Нернста:

$$\text{ЭДС} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}} \right), \quad (4)$$

где ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса; F – постоянная Фарадея; p_{H_2} , p_{O_2} , p_{H_2O} – парциальные давления H_2 , O_2 и паров воды; R – универсальная газовая постоянная; T – температура [3].

В ТОТЭ создаются все условия для протекания суммарной токообразующей реакции по стадиям электроокисления и электровосстановления, а именно, отдельное протекание этих реакций (отделить окислитель от восстановителя) и обеспечение направленного движения электронов и ионов. Стабильное функционирование топливного

элемента активируется подачей топливного и окислительного газов к аноду и катоду соответственно. Если анод и катод ТОТЭ соединить через внешнюю нагрузку, то ионы кислорода будут переноситься через твердый кислородпроводящий электролит от катода к аноду, а электроны будут двигаться через нагрузку в противоположном направлении, тем самым генерируя электроэнергию [3].

Основными электрохимическими характеристиками работы ТЭ являются КПД и зависимости напряжения и электрической мощности от тока. С увеличением тока напряжение уменьшается, а электрическая мощность проходит через максимум. Это связано с поляризационными потерями на электродах и наличием внутреннего сопротивления у топливного элемента.

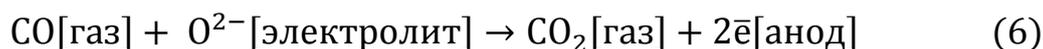
КПД по электрической энергии ТЭ определяется как отношение произведенной им электроэнергии W_e к химической энергии затраченного топлива $-\Delta H$:

$$\eta = \frac{W_e}{-\Delta H} \quad (5)$$

1. 2. Физические процессы, протекающие в электродах

На трехфазных границах газ/электролит/электрод при работе элемента протекают электрохимические реакции, в которых возможно, в принципе, окисление любого газообразного топлива. Однако из-за опасности забивания пористых электродов сажей углеводородное топливо подвергают конверсии, так что в современных ТОТЭ электрохимически окисляются только H_2 и CO :

- на аноде реакция протекает согласно формуле (2), или:



- на катоде реакция определяется формулой (1).

Для учета влияния потерь, возникающих при работе ТОТЭ, вводится понятие поляризации η – изменения напряжения ТОТЭ по сравнению с равновесным значением при протекании тока через элемент [4]. В зависимости

от природы явлений, приводящих к снижению напряжения, различают несколько видов поляризации.

Концентрационная поляризация η_{conc} возникает из-за конечной скорости массопереноса через электрод и обеднения топливной смеси по длине канала. Концентрационная поляризация определяется отношениями концентраций компонентов на входе и концентраций компонентов на границе электрод/электролит. Расчет η_{conc} требует анализа массопереноса в электродах и газовом канале ТОТЭ.

Омическая поляризация η_{Ohm} представляет собой падение напряжения на активном электрическом сопротивлении ТОТЭ. Величина η_{Ohm} зависит от формы токовых коллекторов ТОТЭ. Для наиболее совершенной конструкции ТОТЭ, в которой коллекторы равномерно распределяют электрический потенциал по внешней поверхности электродов, плотность тока в электродно-электролитной сборке перпендикулярна граничным поверхностям электролит-электрод.

Активационная поляризация η_{act} возникает из-за конечной скорости перехода носителей заряда из одной фазы в другую при протекании зарядообменной реакции. Этот эффект связан с особенностями кинетики электрохимической реакции. На контактной поверхности электропроводящих фаз из-за разных значений химического потенциала носителей заряда в этих фазах возникает разность электрических потенциалов [5]. В результате формируется двойной электрический слой, препятствующий переходу носителей заряда из одной фазы в другую и протеканию электрохимической реакции.

Если внешний электрический контур разомкнут, между процессами перехода заряда в противоположных направлениях устанавливается динамическое равновесие, которое характеризуется некоторой плотностью тока i_0 . Величина i_0 называется током обмена. При замыкании внешнего контура через систему начинает течь электрический ток, а разность потенциалов между фазами из-за влияния двойного электрического слоя снижается на величину

активационной поляризации η_{act} . Активационная поляризация складывается из анодной и катодной составляющих.

Чтобы уменьшить активационную поляризацию η_{act} к материалу электрода, обладающему электронной проводимостью (никель для анода, лантан-стронциевый манганит для катода) добавляют ион-проводящую фазу (иттрий, стабилизированный оксидом циркония). В результате область трехфазной границы не ограничивается контактной поверхностью электролит/электрод, а расширяется в объем электрода, что увеличивает длину трехфазной границы газ/электролит/электрод и снижает активационные потери.

Благодаря тому, что электрическое сопротивление ион-проводящей фазы значительно превосходит сопротивление электрон-проводящей фазы, проникновение электрохимической реакции от трехфазной границы вглубь электрода ограничивается достаточно тонким слоем, как это было показано в работе [6]. Качественный анализ для глубины проникновения электрохимической реакции в анод дал оценку 50-80 мкм. В работе [7] в результате численного решения уравнений переноса заряда и массы для трехмерной структуры катода ТОТЭ получена глубина проникновения электрохимической реакции в пределах 0,77-1,0 мкм.

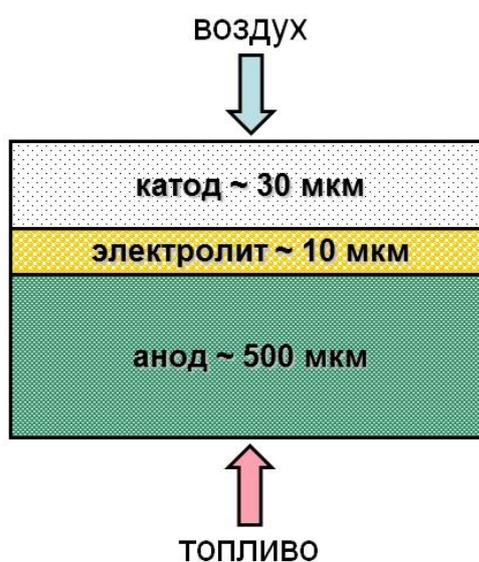


Рисунок 1. 2 – Схема ТОТЭ с несущим анодом.

Другим следствием различия величины электрической проводимости для электрон- и ион-проводящих фаз является то, что удельное электрическое сопротивление электролита значительно превосходит удельное сопротивление электродов. Поэтому для снижения омических потерь целесообразно уменьшать толщину электролита. В настоящее время наиболее высокие показатели эффективности достигнуты в ТОТЭ с несущим анодом, в которых толщина одного из электродов значительно превосходит толщины двух других слоев электродно-электролитной сборки (рис. 1. 2) [8]. В элементах такого типа массоперенос в несущем электроде значительно влияет на мощность и эффективность элемента в целом.

Совершенствование микроструктуры электродов, существенно влияющей на все перечисленные виды потерь, является одним из основных и динамично развивающихся направлений разработки ТОТЭ. Характерные параметры микроструктуры современных ТОТЭ, определенные на основе этого анализа, приведены в таблице 1. 1. При этом приняты следующие определения для параметров микроструктуры анода:

- пористость ϵ определяется как доля объема пористой среды, занятая порами;
- извилистость пор τ представляет собой отношение пути, пройденного вдоль поры, к длине отрезка, соединяющего начальную и конечную точку этого пути.

Таблица 1. 1 – Характерные структурные параметры электродов ТОТЭ

Величина	Значение	Источник
Параметры микроструктуры анода		
Пористость ϵ_{an}	0,22-0,47	[9-14]
Извилистость пор τ_{an}	1,6-3,48	[10-12, 14, 15]
Средний диаметр пор dp_{an} , мкм	0,6-2,6	[9-11, 13, 14, 16, 17]
Толщина несущего анода, D_{an} , мм	0,5-2,45	[18-22]
Параметры микроструктуры катода		
Пористость ϵ_{cath}	0,34-0,53	[7, 23-25]
Извилистость пор τ_{cath}	1,28-2,4	[23, 24]
Средний диаметр пор dp_{cath} , мкм	0,27-0,76	[23, 25]
Толщина несущего катода, D_{cath} , мм	0,47-2,2	[26-29]

Экспериментально установлено, что пористую матрицу электродов ТОТЭ можно считать однородной и изотропной [10, 23]. Газовая проницаемость электродов рассчитывается по формуле Козени-Кармана для шаровой засыпки [21, 30, 31]:

$$B = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2}, \quad (7)$$

где d_p – средний диаметр пор среды.

Толщина несущего электрода, как видно из таблицы 1. 1, составляет 400-2500 мкм. Глубина проникновения в электрод электрохимической реакции, оценивается 50-80 мкм для анода и около 1 мкм для катода [6, 7], что много меньше толщины несущего электрода. Поэтому для анализа массопереноса в электроде допустимо пренебречь распространением электрохимической реакции в объем и считать, что она протекает только на граничной поверхности электрод-электролит. Из уравнений электрохимических реакций (1), (2), (6) и закона Фарадея следует, что на этой поверхности:

$$|\vec{j}_{fuel}| = |\vec{j}_{prod}| = \frac{1}{2} |\vec{j}_{ox}| = \frac{i}{n_e F}, \quad (8)$$

$$\vec{j}_{fuel} = -\vec{j}_{prod}, \quad (9)$$

где \vec{j}_{fuel} , \vec{j}_{prod} , \vec{j}_{ox} – плотность мольного потока топлива, продукта реакции и кислорода соответственно, I – плотность электрического тока.

На массоперенос в пористом электроде влияют как столкновения газовых молекул между собой, так и взаимодействие их со стенкой поры. Вклад каждого из этих механизмов зависит от соотношения между длиной свободного пробега молекул и размером пор. Длина свободного пробега λ оценивается как:

$$\lambda \sim \frac{1}{N\sigma}, \quad (10)$$

где N – число частиц газа в единице объема, σ – сечение столкновений молекул газа.

Сечение столкновений можно рассчитать, используя значение динамической вязкости газа μ . Для гладких упругих сферических молекул [30]

$$\mu = \frac{5\sqrt{\pi}}{16N_A} \frac{\sqrt{RTM}}{\sigma}, \quad (11)$$

где N_A – число Авогадро, M – молярная масса газа.

Из уравнений (10)-(11) и уравнения состояния идеального газа получаем оценку:

$$\lambda \sim \frac{16}{5\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{RT}{M}}, \quad (12)$$

где p – давление газа.

Значения вязкости, молярных масс и длин свободного пробега компонентов топливной и воздушной смесей ТОТЭ при характерных рабочих условиях ТОТЭ ($p = 10^5$ Па, $T = 1000$ К) приведены в таблице 1. 2.

Таблица 1. 2 – Расчет длины свободного пробега для топливной и воздушной смесей ТОТЭ

	H₂	H₂O	CO	CO₂	O₂	N₂
Динамическая вязкость, Па·с	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$3,823 \cdot 10^{-5}$	$5,773 \cdot 10^{-5}$	$5,473 \cdot 10^{-5}$	$6,546 \cdot 10^{-5}$	$5,831 \cdot 10^{-5}$
Молярная масса, кг/моль	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$1,802 \cdot 10^{-2}$	$2,801 \cdot 10^{-2}$	$4,401 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,401 \cdot 10^{-2}$
Длина свободного пробега, мкм	1,806	0,537	0,685	0,542	0,794	1,111

Полученные величины свободного пробега составляют 0,5-1,8 мкм, что сопоставимо со средним диаметром пор электродов ТОТЭ, равным 0,3-2,6 мкм (таблица 1. 2). Поэтому на массоперенос в пористых электродах существенно влияет как бинарная диффузия, возникающая из-за соударений молекул разных газов между собой, так и кнудсеновская диффузия, вызываемая столкновениями молекул со стенками поры. Кроме того, в пористых электродах существует градиент давления, направленный поперек толщины электрода, который приводит к переносу смеси как целого. В пористом катоде перепад давления вызван изменением числа молей газовых компонентов в электрохимической реакции (1) [31]. В пористом аноде градиент давления

возникает из-за различия между собой коэффициентов кнудсеновской диффузии для разных компонентов газовой смеси.

1. 3. Материалы ТОТЭ

ТОТЭ планарной конструкции имеют вид керамического блока, состоящего из электролитных, катодных и анодных слоев (рис. 1. 3). Задача электролитных слоев заключается в обеспечении транспорта ионов кислорода из окислительной камеры в топливную. Катодные слои преобразуют молекулярный кислород окислительной камеры в ионы кислорода. Анодные слои отвечают за окисление топлива в топливной камере.

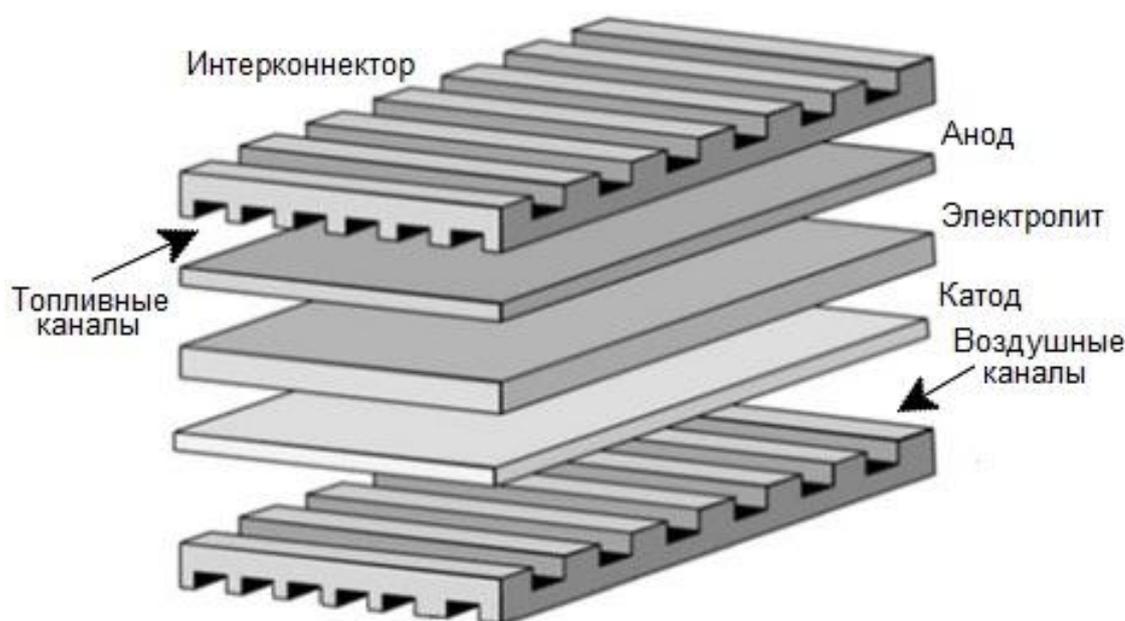


Рисунок 1. 3 – Схема планарного ТОТЭ.

Каждому из слоев придаются необходимые свойства для выполнения определенных задач. Изменение состава (используемые материалы, соотношение фаз), микроструктуры (размер кристаллитов, пор, процент пористости) и геометрии (толщина) дает возможность усовершенствовать характеристики электродных слоев.

1.3.1. Материалы электролита

В ТОТЭ электролит выступает в качестве проводника ионов кислорода из окислительной камеры в топливную. Ввиду специфики выполняемых

функций, материал, из которого изготавливается электролит, должен удовлетворять ряду требований, основными из которых является:

- высокая кислород ионная проводимость: в зависимости от типа конструкции ТОТЭ, проводимость по кислороду должна быть не ниже $0,1-0,01 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$;
- низкая электронная проводимость: наличие высокой электронной проводимости ведет к внутреннему короткому замыканию электролита, что приводит к потере напряжения и течи кислорода без производства ЭДС. Согласно оценкам, 1% электронная составляющая приводит к 1% потере напряжения, и более чем 5% токовым потерям. Число переноса ионов кислорода должно быть больше, чем 0,99 во всем рабочем интервале парциальных давлений кислорода;
- химическая стабильность: требуется не только термодинамическая стабильность в среде топлива или воздуха, но также стабильность по отношению к градиенту химического потенциала кислорода;
- механическая прочность: механическая нагрузка на электролит зависит от конструкции элемента, скорости нагрева и охлаждения. Материал электролита должен выдерживать такие нагрузки;
- газонепроницаемость керамики электролита: это необходимо для предотвращения смешивания топлива и воздуха;
- низкая стоимость: это относится как к исходным материалам, так и к технологии изготовления готового изделия [33].

1.3.1.1. YSZ электролит

С 1889 года и по настоящее время стабилизированный иттрием оксид циркония $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YSZ), предложенный В. Нернстом, остается непревзойденным материалом электролита для высокотемпературных ТОТЭ удовлетворяющим основным перечисленным требованиям. Некоторые его свойства приведены в таблице 1. 3.

Таблица 1. 3 – Свойства материалов ТОТЭ [33]

	Электролит	Катод		Анод
Материал	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	La _{1-x} Sr _x CoO ₃	Ni/ZrO ₂
Плотность, г/см ³	5,6-5,97	6,8-6,9	-	-
Пористость, %	Менее 5	20-40	20-40	30
Электрическая проводимость при 950° С, См/см	0,03	100	950	3000
Коэффициент термического расширения, К ⁻¹ ×10 ⁵	10,5	12	18-22	12-14

Чистый оксид циркония ZrO₂ при высоких температурах характеризуется кубической структурой флюорита, которая неустойчива при низких температурах и переходит сначала в тетрагональную, а затем в моноклинную при температурах 2369° С и 1127° С, соответственно.

Допирование оксидом иттрия Y₂O₃, помимо стабилизирующего структуру флюорита эффекта, приводит к увеличению анионной кислородной проводимости, так как при этом образуются вакансии кислорода. Наивысшую ионную проводимость имеют системы ZrO₂-Yb₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃, однако оксиды Sc₂O₃ и Yb₂O₃ достаточно дорогие, поэтому электролиты на их основе пока не имеют коммерческой перспективы [34].

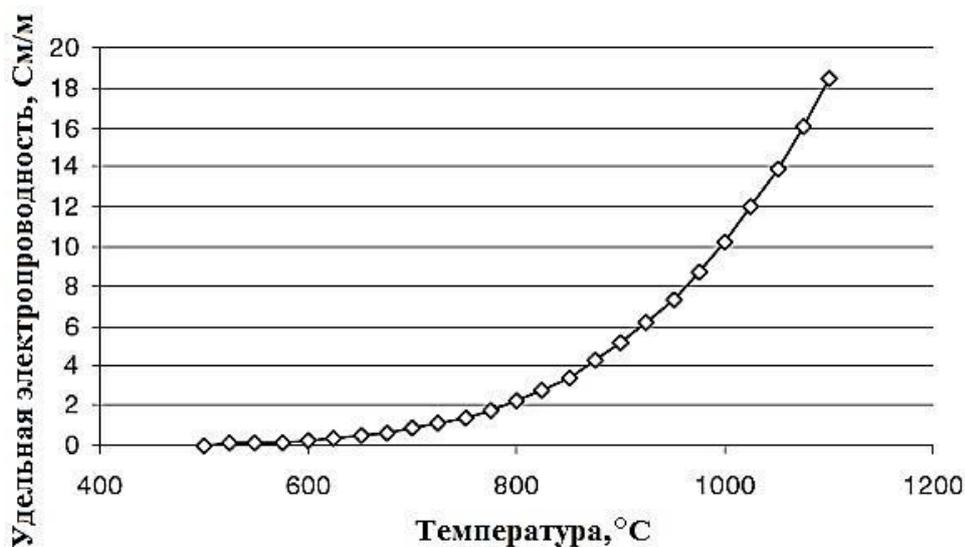


Рисунок 1. 4 – Зависимость проводимости YSZ от температуры [35].

По совокупности целевых свойств электролит на основе YSZ остается до сих пор одним из наиболее удачных материалов. Однако высокие рабочие температуры 900-1000° С (рис. 1. 4) предъявляют особые требования к свойствам, совместимости и химической устойчивости материалов электродов.

1.3.1.2. CGO электролит

Еще одним перспективным материалом для использования в качестве электролита является оксид церия допированный гадолинием – $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO). При содержании допанта до ~40 мол. % наблюдаются твердые растворы типа флюорита, от 40 до 100 мол. % — кубические твердые растворы. Гадолиний (Gd) и самарий (Sm) являются наиболее часто используемыми легирующими примесями для создания кислородных вакансий и, как следствие, увеличения ионной проводимости.

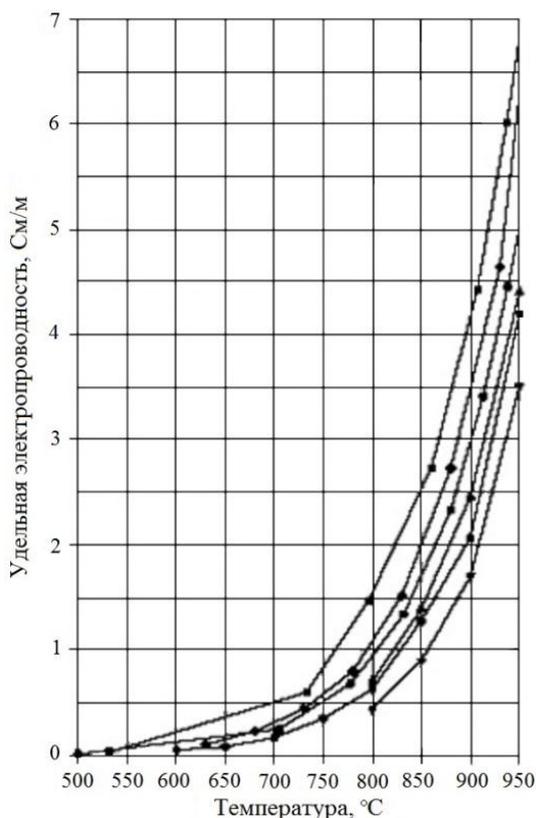


Рисунок 1. 5 – Зависимость удельной электропроводности образцов CGO от температуры в атмосфере воздуха [36].

Измерения электропроводности в работе [36] проводились четырехзондовым методом на образцах керамики CGO в атмосфере воздуха

при различных температурах (рис. 1.5), два образца были испытаны в атмосфере водорода, увлажненного при 20° С. Удельное значение электропроводности CGO в водороде при 600° С составляет 1,5 См/м. При температуре выше 700° С в среде водорода происходит разрушение электролита.

1.3.1.3. LSGM электролит

В 90-е годы Ишикара [37] получил новый электролитический материал на основе перовскита LaGaO₃, допированного стронцием и галлием La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ – LSGM, который может быть использован в качестве электролита ТОТЭ. Проводимость LSGM существенно превышает проводимость традиционного YSZ (рис. 1.6).

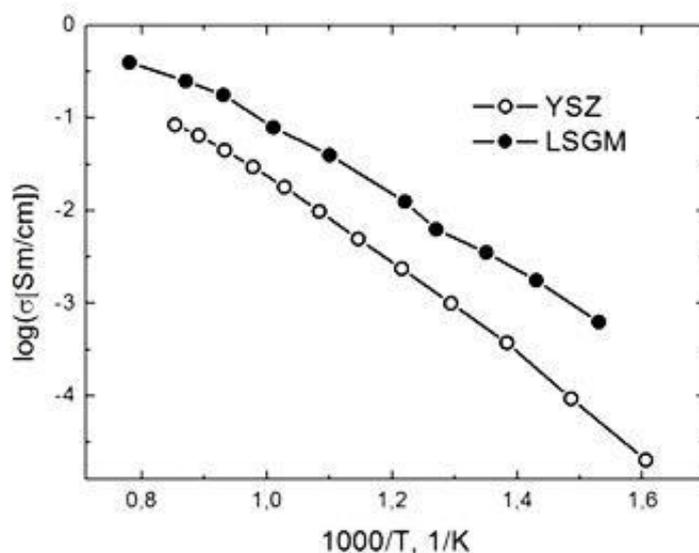


Рисунок 1.6 – Проводимость YSZ и LSGM [38].

Основная трудность, возникающая при использовании нового материала электролита, заключается в отсутствии соответствующих анодных и катодных материалов. Традиционный материал анода на основе NiO не может быть использован, поскольку между NiO и LSGM протекает химическая реакция, а проводимость материала катода значительно уменьшается с понижением температуры. Вследствие этого, разработка среднетемпературных твердооксидных топливных элементов связана с поиском новых электродных

материалов, обладающих высокой электрохимической активностью и термодинамической стабильностью в восстановительной и окислительной атмосферах [39-43].

1. 3. 2. Анодные материалы

Идеальный материал анода ТОТЭ должен обладать следующими качествами: высокая каталитическая активность по отношению к реакции окисления топлива; химическая и конструкционная стабильность при высоких температурах; высокая электронная проводимость в различных условиях эксплуатации и низкие омические потери; химическая и физическая совместимость с другими элементами топливной ячейки при их создании и эксплуатации; пористость, обеспечивающая хороший массоперенос газа и достаточную механическую прочность; инертность по отношению к разложению углерода; серотолерантность; экономическая доступность.

Анод современных ТОТЭ состоит, по крайней мере, из двух слоев, первый слой – функциональный, на котором протекает реакция окисления топлива, второй – токосъемный, который служит для уменьшения слоевого сопротивления электрода и обеспечения доступа топлива к функциональному слою анода. В качестве материала для изготовления анода могут служить пористый никель, кобальт, рутений, платина медь или сплавы никеля с кобальтом. Однако, как правило, и функциональный, и токосъемный слои анода изготавливают из материала на основе композита оксида никеля и анионного проводника $\text{NiO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (NiO/YSZ), поскольку никель относительно недорогой, обладает хорошей каталитической активностью парового риформинга природного газа. Недостатки никеля (низкая устойчивость к спеканию и росту зерен) менее значительны, нежели недостатки других металлов – токсичность, высокая стоимость. Никелевый кермет NiO/YSZ имеет малое электрическое сопротивление, высокую стабильность, и коэффициент термического расширения (КТР) ($12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 40 об.% Ni + 60 об.% YSZ), близкий к КТР электролита YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и характеризуется высокой

электрохимической активностью к реакциям анодного окисления водорода и диоксида углерода [38].

Поскольку окисление топлива происходит на трехфазной границе NiO/анионный проводник/газ, исследователи стараются уменьшить размер кристаллитов ($d < 1$ мкм) в функциональном слое анода, при этом спекая его до максимально возможной плотности. В восстановительной атмосфере топливной камеры оксид никеля восстанавливается до металлического никеля (объемный эффект 40%), тем самым обеспечивая требуемую пористость анода в рабочих условиях. Электропроводность Ni/YSZ изменяется от 500 до 1000 См/см при 1000° С. Изменение проводимости представляется в виде S-образной кривой (рис. 1. 7). В диапазоне от 20 об.% Ni до 40 об.% Ni происходит очень резкое изменение проводимости от свойств диэлектрика к свойствам обычного проводника. Такое поведение кривой объясняется существованием двух механизмов проводимости, электронного в никеле и ионного в YSZ.

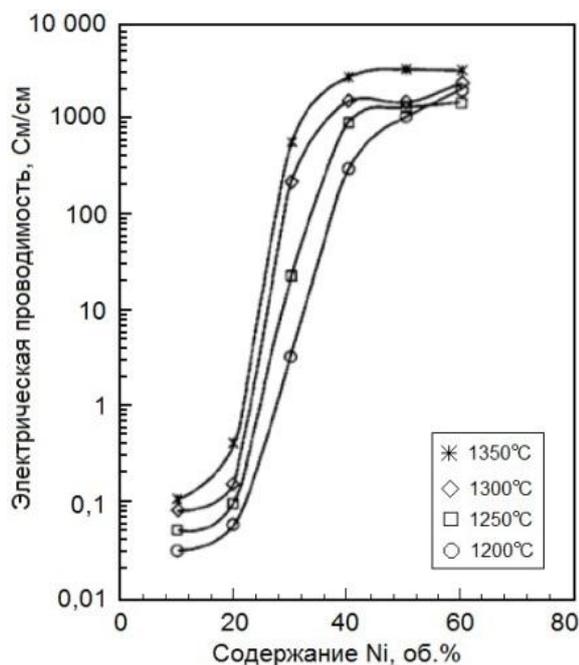


Рисунок 1. 7 – Изменение электропроводимости металлокерамических соединений при разной температуре [44].

Пригодность керамики на основе Ni/YSZ для использования в качестве анода не вызывает сомнений, однако у этого материала наряду со всеми преимуществами существуют и недостатки, а именно агломерация никеля

(укрупнение никелевых зерен), тенденция Ni взаимодействовать с кислородом с образованием NiO. Кроме того, существует вероятность растрескивания анода и/или тонкого электролита из-за наличия никеля с высоким коэффициентом термического расширения. Это может привести к последовательной деградации мощности и даже остановке генерации электроэнергии на топливном элементе.

Обычные никелевые керметы подвергаются деградации в ТОТЭ работающих на углеводородном топливе по причине зауглераживания. Помимо этого, деградация происходит из-за изменений объема при циклировании, отравления серой. Ввиду того, что эти проблемы не могут быть решены лишь замещением никеля другими металлами, особое внимание уделяется оксидным соединениям, таким как перовскитоподобные титанаты и хроматы, где содержание металлической сведено к минимуму или вообще отсутствует [38].

1. 3. 3. Катодные материалы

Катодные слои ТОТЭ служат для преобразования молекулярного кислорода окислительной камеры в ионы кислорода. На основе выполняемых катодом функций, с учетом условий его эксплуатации были сформулированы требования к материалу катода, а именно: высокая электронная проводимость, возможность получения пористой структуры для образования развитой трехфазной границы электролит/электрод/газ, отсутствие химического взаимодействия между материалами электролита и катода, сопровождающегося образованием новых фаз, затрудняющих транспорт носителей заряда, устойчивость в атмосфере катодных газов, близость коэффициента термического расширения к коэффициенту термического расширения твердого электролита, высокая электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода, хорошая адгезия к электролиту во всем интервале температур, малая поляризуемость, умеренная стоимость [45].

В качестве материалов для катода высокотемпературного ТОТЭ традиционно используются оксидные полупроводниковые соединения — манганит лантана или кобальтит лантана, допированные катионами

щелочноземельных металлов, например стронцием $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) или $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) где $x = 0,15-0,25$.

Однако стоит отметить, что кислород-ионная проводимость LSM пренебрежимо мала и как следствие, восстановление кислорода до ионов O^{2-} с их последующим внедрением в вакантные позиция кристаллической структуры оксида происходит на трехфазной границе. Скорость катодной реакции, определяющая значение активационной поляризации, а также соответствующее ей сопротивление границы катод/электролит (R_η) зависят от протяженности трехфазной границы. Для достижения приемлемого значения (R_η) ($\sim 0,2 \cdot \text{Ом см}^2$) необходимо уменьшить частицы LSM до размера $< 0,1$ мкм [46]. При создании пористого керамического материала, функционирующего при высоких температурах, этого трудно достичь. Однако данную проблему можно решить, если перейти к катодным материалам, на которых кислород может восстанавливаться на определенном расстоянии от границы катод/электролит, а именно на поверхности частиц катодного материала, что отвечает отмеченному выше механизму восстановления кислорода на поверхности оксидов, обладающих смешанной проводимостью.

В рамках модели Адлера-Лейна-Стила величину R_η катодного материала со смешанной проводимостью можно непосредственно связать с его характеристиками [47]. Согласно этой модели, для гетерогенной химической реакции на границе газ/электрод

$$R_\eta = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1 - \varepsilon)ac_0^2Dk'}} \quad (13)$$

где F – константа Фарадея, τ , ε , a – геометрические параметры электрода, а именно извилистость пор, пористость и отнесенная к объему площадь поверхности, соответственно; c_0 – концентрация кислородных вакансий, D – коэффициент самодиффузии кислорода, k' – коэффициент поверхностного обмена кислорода.

С помощью модели Адлера-Лейна-Стила для смешанных проводников можно оценить пригодность оксидного материала для использования в качестве катода в ТОТЭ, основываясь на параметрах, непосредственно связанных с его химическим составом и кристаллической структурой – коэффициентами самодиффузии ионов кислорода и поверхностного обмена. Эти величины можно сопоставить с экспериментально определенными (соответственно D^* и k) для изотопной метки $^{18}\text{O}_2$ методом вторично-ионной масс-спектрометрии на образцах газоплотной керамики, предварительно отожженной в атмосфере $^{18}\text{O}_2$.

В работе [48] оценены величины D^* и k , приемлемые для катодного материала ТОТЭ. Допустив, что $R\eta = 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и подставив в уравнение (13) типичные параметры микроструктуры материала катода, получим, что произведение D^* и k должно составлять величину порядка 10^{-14} . С учетом того, что коэффициент поверхностного обмена при рабочих температурах ТОТЭ не превышает $10^{-6} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, величина D^* для катодного материала должна быть не менее $10^{-8} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Значения D^* и k для некоторых сложных оксидов приведены в таблице 1. 4.

Таблица 1. 4 – Коэффициенты диффузии и поверхностного обмена для различных оксидов, определенные методом вторично-ионной масс-спектрометрии [49].

Соединение	D^* , $\text{см}^2/\text{с}$	k , $\text{см}/\text{с}$	D^*k , $\text{см}^3/\text{с}^2$	T , $^\circ\text{C}$
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$	$4,0\cdot 10^{-14}$	$5,0\cdot 10^{-8}$	$2\cdot 10^{-21}$	900
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$	$8,51\cdot 10^{-10}$	$2,92\cdot 10^{-8}$	$2,48\cdot 10^{-17}$	850
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$	$2,0\cdot 10^{-8}$	$5,0\cdot 10^{-6}$	$1,0\cdot 10^{-13}$	800
$\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}$	$1,03\cdot 10^{-8}$	$1,6\cdot 10^{-5}$	$1,65\cdot 10^{-13}$	800
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$1,71\cdot 10^{-7}$	$2,55\cdot 10^{-6}$	$4,36\cdot 10^{-13}$	799
La_2CuO_4	$\sim 1\cdot 10^{-8}$	$\sim 1\cdot 10^{-6}$	$1\cdot 10^{-14}$	700
Pr_2CuO_4	$7,2\cdot 10^{-13}$	$1,2\cdot 10^{-8}$	$8,6\cdot 10^{-21}$	700

Таким образом, стандартный катодный материал LSM высокотемпературного ТОТЭ не имеет значимой кислород-ионной проводимости (таблица 1. 4) и поэтому не может рассматриваться в качестве

перспективного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ. Так, при понижении температуры характеристики ТОТЭ на традиционных материалах (LSM – YSZ – NiO/YSZ) резко ухудшаются (рис. 1. 8).

Образование кислородных вакансий в LaMnO_3 затруднено в силу большого различия ионных радиусов Mn^{2+} и Mn^{3+} (0,82 Å и 0,65 Å соответственно), а также отсутствия энергетического выигрыша в процессе восстановления Mn^{3+} до Mn^{2+} . Частичное замещение ионов лантана на стронций в LSM приводит к появлению Mn^{4+} с электронной конфигурацией $3d^3$, обладающего высокой устойчивостью в октаэдрическом окружении. Это затрудняет образование кислородных вакансий и диффузию ионов кислорода.

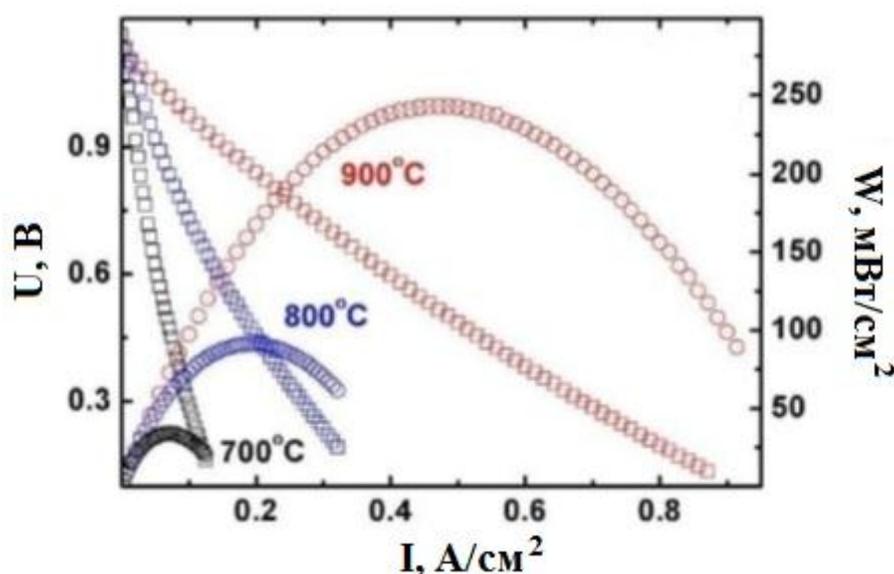


Рисунок 1. 8 – Температурная зависимость вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ на основе традиционных материалов (LSM – YSZ – NiO/YSZ) [38].

Наиболее известными и близкими к коммерческому использованию в качестве альтернативы LSM являются перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Путем варьирования содержания стронция и железа в LSCF был подобран состав с наиболее сбалансированными величинами КТР и высокотемпературной электропроводности: $\text{КТР} = 15,4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ и $\sigma > 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800°C . Для перовскитов LSCF характерны высокие значения D^* и k , поэтому они могут рассматриваться в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ [49].

Таблица 1. 5 – Значения коэффициентов термического расширения различных оксидов на воздухе в диапазоне температур 25-900° С [49]

Соединение	КТР, 10 ⁻⁶ ·К ⁻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
La _{0,7} Sr _{0,3} CoO _{3-δ}	20,8
LaNiO ₃	13,2
La ₂ NiO _{4+δ}	13,6
La ₂ CuO ₄	12,3
Pr ₂ CuO ₄	11,8
Электролиты ТОТЭ	
Zr _{0,84} Y _{0,16} O _{1,92} (8YSZ)	10,8
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,9} (20GDC)	12,8
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{2,8} (LSGM)	12,4

Система LSCF является второй по изученности и близости к практическому применению после LSM. Несмотря на существенное улучшение транспортных свойств LSCF по сравнению с LSM, что позволяет существенно снизить катодное перенапряжение при работе ТОТЭ, у данного соединения остаются серьезные недостатки: довольно высокое значение КТР по сравнению с КТР традиционно используемого YSZ электролита (таблица 1. 5), что сказывается на стабильности работы ТОТЭ во времени и при термическом циклировании, а также довольно высокая реакционная способность в контакте с ионными проводниками на основе ZrO₂ [38].

В самом деле, использование LSCF в качестве катодного материала ТОТЭ эффективно повышает показатели элемента и позволяет снизить рабочую температуру. Максимальные плотности мощности LSM катода оказались равными ~ 649 мВт/см², при 840° С и при расходе топлива 0,5 л/мин. При тех же условиях для LSCF было достигнуто значение ~ 775 мВт/см² [50].

1. 4. Стек ТОТЭ

Для увеличения тока, мощности и напряжения ТОТЭ соединяют в батареи (в литературе устоявшимся является термин «стек» от англ. stack). Соединяя несколько элементов, через которые создается электрическое напряжение, чередующихся с межкомпонентными соединениями последовательно в батарею, можно мультиплицировать напряжение и мощность практически без ограничений. Батареи ТОТЭ по конструкции условно делятся на трубчатые, планарные, блочные, монолитные и сферические. В трубчатых батареях ТОТЭ элементы выполнены, как правило, в виде пробирок. В планарной батарее элементы представляют собой плоские прямоугольные пластины или диски. В блочной батарее единичный элемент выполнен в виде более сложной конструкции, например в виде прямоугольного параллелепипеда с чередующимися газовыми каналами. Монолитная батарея представляет собой несколько элементов с рифленой поверхностью, объединенных при изготовлении в сыром виде, а затем спеченных при первом нагреве. Сферические батареи ТОТЭ имеют форму сферического сегмента или близки к ней.

Для увеличения снимаемого напряжения ТОТЭ в стеки соединяют последовательно по протеканию тока, для увеличения надежности – параллельно, а при наличии приемлемого технического компромисса – последовательно-параллельно. Внутренние потери при соединении элементов в стек возрастают с увеличением расстояния от узла электрического соединения до рабочей зоны.

Наиболее оптимальной траекторией протекания тока является протекание при наименьшем сопротивлении, т.е. перпендикулярно по всем тонким функциональным слоям ТОТЭ: токовый коллектор, анод, электролит, катод, соединительный токовый коллектор (токопровод), анод следующего элемента и т. д. Теоретически это возможно в планарной конструкции элементов. В действительности в планарной батарее необходимость

формирования газовых приэлектродных пространств искривляет путь тока, тем самым увеличивая его. При этом лишь небольшая часть тока протекает почти перпендикулярно поверхности электролита, основная же доля тока течет вдоль электрода и собирается в токовом коллекторе [51].

В применении к ТОТЭ самый распространённый способ соединения элементов – планарный. Такая конструкция работает лишь при условии обеспечения непрерывного подвода к ней реагентов (топлива и окислителя). При полностью должно быть исключено смешивание газов, поскольку оно приводит к низкоэффективному и опасному неконтролируемому горению топлива. Для производительной и стабильной работы каждому топливному элементу необходимо обеспечить равномерный низкоомный токосъём по всей площади электродов, отвод продуктов реакции. Наряду с этим обязательным условием является поддержание высокой рабочей температуры, необходимой для активации ионной проводимости материала электролита.

На рис. 1. 9 приведена принципиальная схема чередования различных функциональных слоев в стеке, опускающая решение проблемы герметизации и газоподвода. Топливные элементы разделены пластинами (интерконнектор, биполярная пластина), служащими проводниками для газов вдоль плоскости элементов и электрического тока в перпендикулярном направлении. Крайние пластины дополнительно выполняют функцию токовых коллекторов, собирая ток со всей площади элементов в токоввод.

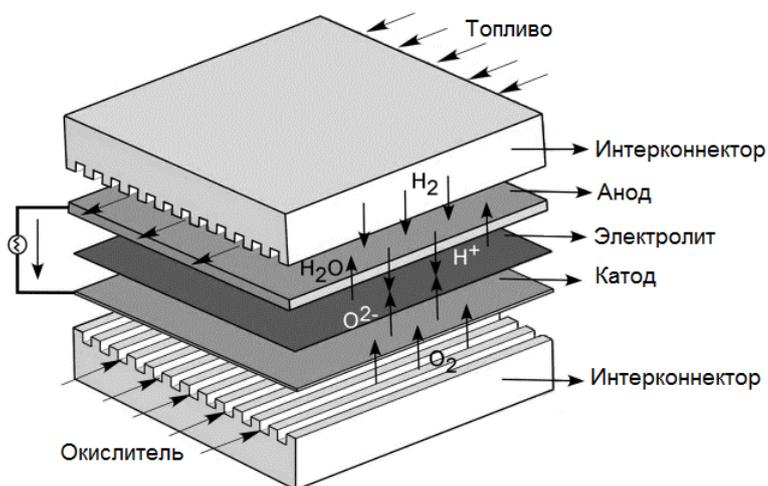


Рисунок 1. 9 – Схема планарного стека ТОТЭ.

Устройства стека таково, что возникают два конкурирующих требования: уменьшения сопротивления между элементами и увеличения каналов для газов. Элемент должен как можно равномернее обдуваться газами, каналы – достаточно малы для экономии металла и объема. В то же время с уменьшением размера каналов растет газовое сопротивление, препятствующее эффективной работе элемента.

Устройство, состоящее из батарей ТОТЭ, автоматики, систем нагрева, подвода газов и отвода продуктов реакции получило название электрохимического генератора (ЭХГ) или электроэнергетической установки (ЭЭУ).

Энергоустановки на основе топливных элементов имеют следующие достоинства:

- количество удельных выбросов вредных компонентов на 1,5-2,5 порядка ниже, чем у традиционных;
- возможность использования различных видов топлива;
- высокий КПД (40-70%);
- когенерация тепла и воды;
- автономность;
- высокий ресурс работы [4].

Эти достоинства обеспечивают большой интерес к разработке и применению ЭЭУ с ТЭ во многих странах. Затраты на их разработку в мире достигают сотен млн. долларов в год. Разработка ТОТЭ ведется многими фирмами и организациями США, Японии, Германии, Италии, Франции, Англии и других стран. В России работы ведутся в ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург), ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ» (г. Снежинск), ГНЦ «Физико-энергетический институт» (г. Обнинск), Специальное конструкторское бюро котлостроения (г. Санкт-Петербург), ВНИИХТ (г. Москва), и других организациях [4].

Для повышения экономической конкурентоспособности энергоустановок на основе ТОТЭ необходимо преодолеть ряд технических и

технологических проблем. В первую очередь требуется снизить рабочую температуру ТОТЭ до 500-600° С, обеспечив при этой температуре высокую ионную проводимость используемых твердых электролитов.

Разработка энергоустановок на основе ТОТЭ и применение их в системах электроснабжения приведет к повышению эффективности, надежности и длительности бесперебойного электроснабжения отдаленных поселков, в том числе вахтовых, небольших городов, промышленных и крупных сельскохозяйственных предприятий, нефтяных платформ, газотранспортных магистралей.

Глава 2. Объекты и методы исследования ТОТЭ

Для проведения сравнительных испытаний изготовлены топливные ячейки ТОТЭ на анодной основе с функциональным слоем анода с разным содержанием оксида никеля.

Формирование функционального NiO/YSZ слоя на пористых анодных подложках аналогичного состава осуществляется методом реактивного магнетронного распыления. Фазовый состав и структурные параметры получаемого NiO/YSZ покрытия изучается с помощью рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 в CuK α -излучении. Сканирующий электронный микроскоп Philips SEM 515 был использован для исследования микроструктуры поверхности и поперечного излома формируемых покрытий, а также для определения их толщины. В качестве электролита ТОТЭ выступал формируемый с помощью магнетронной распылительной системы тонкий слой оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). В данной работе магнетронное распыление реализовано с помощью вакуумной установки плазменного напыления типа УВН-6.1 (Булат-2). Формирование катодного слоя топливной ячейки осуществлялось методом трафаретной печати с использованием пасты LSCF-CGO.

2. 1. Магнетронное распыление

На сегодняшний день метод магнетронного распыления является одним из наиболее перспективных способов изготовления различных слоев тонкопленочных ТОТЭ. MPC (магнетронные распылительные системы) получили широкое распространение для формирования тонких пленок различного функционального назначения. Наиболее значительным достоинством магнетронного распыления является возможность контролировать и изменять параметры плазмы в широком диапазоне в процессе нанесения покрытий. Для формирования покрытия с требуемой структурой, плотностью и составом необходимо регулировать такие характеристики, как

энергия бомбардирующих ионов E_i и плотность ионного тока на подложку J_i . Таким образом, задавая параметры плазмы в процессе осаждения, можно подобрать оптимальные параметры для создания любых тонкопленочных покрытий.

При магнетронном распылении (рис. 2. 1) в магнетроне с помощью электрического и магнитного полей плазма локализуется вблизи поверхности катода-мишени, что повышает эффективность распыления. Образующиеся в разряде положительные ионы ускоряются в направлении катода и бомбардируют его поверхность, тем самым 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. Локализация плазмы вблизи катода позволяет достигать больших плотностей ионного тока при меньших рабочих давлениях и, соответственно, обеспечивать высокие скорости распыления.

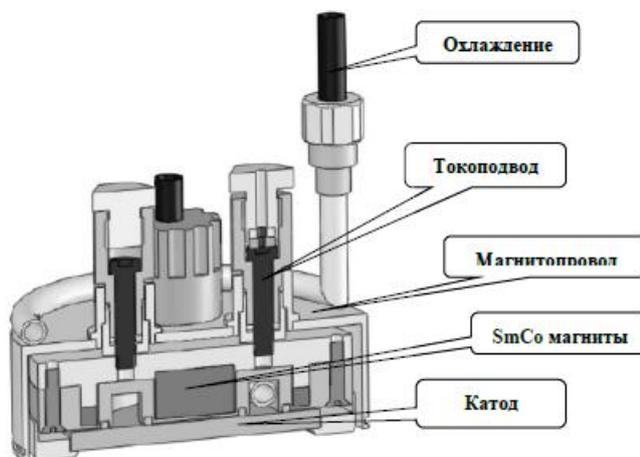


Рисунок 2. 1 – Конструкция магнетронной распылительной системы.

Анодом в магнетронной распылительной системе является либо заземленная камера, либо отдельный анод (заряд которого выше, чем у камеры). Характеристики МРС, такие как напряжение, рабочее давление в камере, магнитная индукция, мощность разряда и т.д. оказывают влияние на свойства получаемых покрытий.

Наряду с постоянным напряжением, для напыления металлов также используется и импульсное напряжение.

Импульсные магнетронные распылительные системы отличаются от обычных тем, что для их питания используется пульсирующее напряжение. Импульсное питание представлено в следующих вариациях: униполярное, биполярное со смещением и симметричное биполярное (рис. 2. 2).

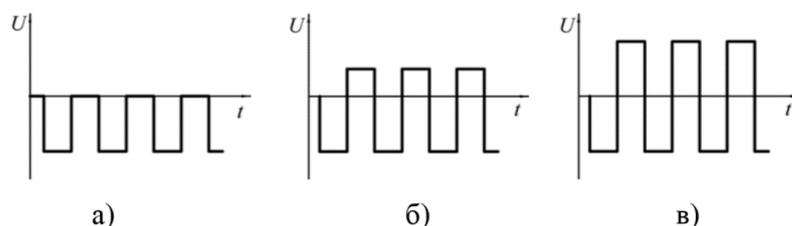


Рисунок 2. 2– Типы питания импульсных МРС: а – униполярное; б – биполярное со смещением; в – симметричное биполярное.

Для снятия избыточного положительного заряда с поверхности диэлектрика на катоде используется пульсирующее напряжение. Это позволяет предотвратить появление искровых пробоев и исключает предпосылки формирования дуговых разрядов.

Катод и анод постоянно меняются местами, поскольку катод поочередно находится под положительным и отрицательным потенциалом. На электроде образуется пленка диэлектрика, когда он находится под положительным потенциалом, т.е. является анодом. Данная пленка распыляется при подаче отрицательного потенциала. Таким способом решается проблема «исчезающего анода», когда анод полностью покрывается пленкой диэлектрика.

2. 1. 1. Установка вакуумного напыления типа УВН – 6.1

Реактивное магнетронное распыление Ni и Zr-Y мишеней для формирования слоев ТОТЭ проводятся на установке типа УВН-6.1 (Булат-2). На рис. 2. 3 представлен внешний вид оборудования. Вакуумная камера имеет объем $600 \times 600 \times 600$ мм³ и выполнена из нержавеющей стали. Внутри рабочей камеры располагается стол с закрепленным на нем подложкодержателем с нагревательным элементом. Для измерения температуры подложек используется термопара. В целях обеспечения высокой однородности толщины наносимых покрытий ($\pm 1-2$ %), стол с подложкодержателем вращается под

конкретным магнетроном. Однако даже при осаждении покрытия на неподвижную подложку однородность толщины пленки составляет $\pm 5\%$. Такая точность является удовлетворительной для слоев тонкопленочных ТОТЭ. Питание нагревательного элемента осуществляется за счет источника постоянного тока.

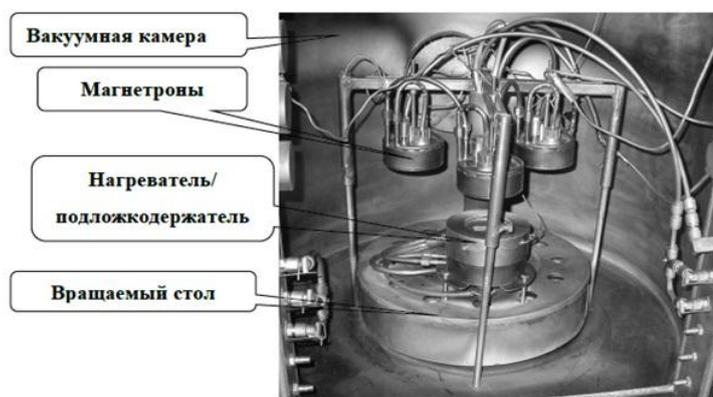


Рисунок 2. 3 – Внешний вид вакуумной камеры с магнетронными распылительными системами.

Источник питания магнетрона позволяет работать как в режиме постоянного тока, так и в импульсном униполярном режиме. На стенках камеры установлены прозрачные окна для наблюдения за процессами, происходящими внутри. Регуляторы расхода газа РРГ-9 и ионизационно-термопарный вакуумметр ВИТ-3 служат для установки и регулирования давления рабочего газа в камере.

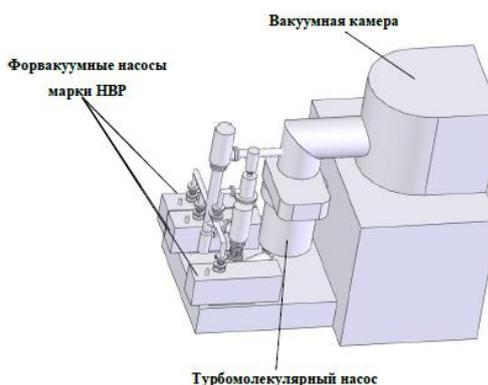


Рисунок 2. 4 – 3D модель установки Булат – 2.

Откачка вакуумной камеры осуществлялась турбомолекулярным (ТМН-1500), бустерным (АВЗ) и тремя форвакуумными насосами (НВР), представленными на рисунке 2. 4.

2. 2. Дифрактометр XRD-6000

Рентгеновский дифрактометр XRD-6000 (рис. 2. 5) предназначен для выполнения широкого спектра исследований в области рентгеноструктурного анализа.

Принцип его действия основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества. Кристалл выступает в роли дифракционной решетки, созданной плоскопараллельными массивами атомов. Направления, вдоль которых наблюдается рассеянное излучение, определяются формулой Вульфа-Брэгга. Вторичные волны интерферируют, усиливая интенсивность излучения в одних направлениях и гася его в других. Дифракционная картина зависит от взаимного расположения и рассеивающей способности атомов, которая определяется электронной плотностью и пропорциональна атомному номеру элемента. Длина волны рентгеновского излучения сопоставима с межатомными расстояниями, поэтому, анализируя дифракционную картину, можно установить химический состав кристалла и координаты атомов в его элементарной ячейке.

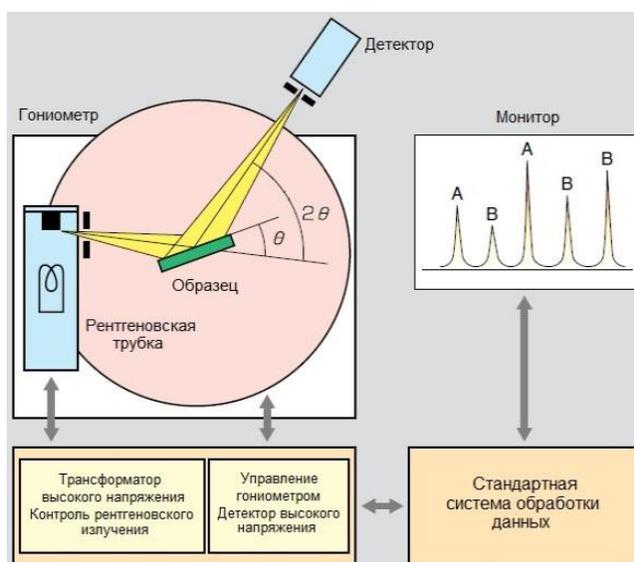


Рисунок 2. 5 – Принципиальная схема устройства XRD-6000.

В основном блоке рентгеновского дифрактометра XRD-6000 размещены следующие узлы: генератор рентгеновского излучения; гониометр; сцинтилляционный детектор рентгеновского излучения; контроллер для

обеспечения передачи информации между основным блоком и блоком обработки данных; отдельный блок обработки информации, состоящий из персонального компьютера с установленным специализированным программным обеспечением.

Основные технические характеристики

- установка с автоматической блокировкой дверцы при включении генерации рентгеновского излучения;
- высокоточный вертикальный гониометр (максимальная скорость вращения 1000° в минуту, точность воспроизведения по углу $2\theta \pm 0,001^\circ$);
- интервал сканирования по углу 2θ : $-6^\circ \div 163^\circ$, с минимальным шагом $\pm 0,002^\circ$;
- высоковольтный трансформатор для рентгеновских трубок мощностью до 3 кВт;
- высокостабильный генератор рентгеновского излучения (отклонение по напряжению и по току в пределах $\pm 0,01\%$).

2. 3. Сканирующий электронный микроскоп Philips SEM 515

Сканирующий электронный микроскоп Philips SEM 515 предназначен для топографического и качественного фазового анализа поверхностей металлических и полупроводниковых материалов, а также для полуколичественного элементного анализа. Прибор оснащен микроанализатором EDAX ECON IV; электронная система захвата Kit-XM2; электронной системой управления лучом SG II; рабочей станцией с компьютером Medium End; утилитой для спектра и системой прямого построения спектрального изображения.

Технические характеристики:

- диапазон ускоряющего напряжения и тока пучка – 3-30 кВ;
- разрешение – до 10 нм (при ускоряющем 30 кВ);
- анализируемые элементы – начиная от фтора;

- предел обнаружения – 0,2 вес. % (зависит от набора анализируемых элементов);
- предельная точность определения концентрации ~ 5%;
- пространственное разрешения микроанализа – 1,0×1,0×5,0 мкм.

2. 5. Метод трафаретной печати

Трафаретная печать – это способ печати, позволяющий получать изображения путем продавливания вещества (пасты, краски) через форму. В качестве такой печатной формы используется тонкая сетка из натурального шелка, синтетического материала или металлических нитей с нанесенным изображением (рис. 2. 6).

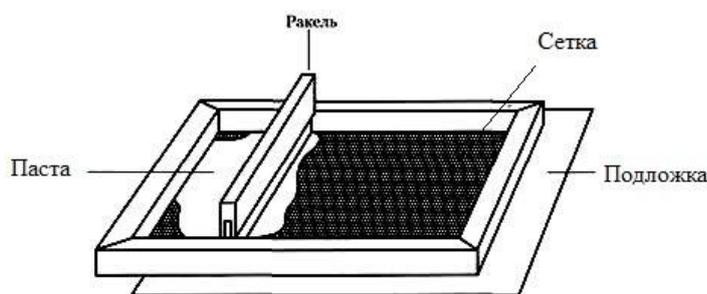


Рисунок 2. 6 – Схема метода трафаретной печати.

Пасту высокой вязкости, содержащую керамический порошок, органическое связывающее вещество и пластификатор, продавливают сквозь сетку на анодный полуэлемент (анодную подложку с нанесенным слоем электролита), после чего нанесенный слой спекают. Инструмент, который продавливает пасту сквозь сетку, называют ракелем.

Метод трафаретной печати является наиболее простым и приемлемым в качестве метода формирования катода для тонкопленочных ячеек ТОТЭ.

2. 6. Методы исследования электрохимических характеристик ТОТЭ

Современные ТОТЭ представляют собой сложные многослойные структуры, в которых каждый из слоев даёт вклад в полное сопротивление элемента. Поэтому задачи изучения свойств и повышения эффективности ТЭ

требуют создания методик, позволяющих исследовать распределение потенциала в ТОТЭ в процессе его работы.

В настоящее время существуют две основные методики, позволяющие исследовать распределение потенциала внутри работающего ТОТЭ: потенциометрия и импедансная спектроскопия. Из импедансного спектра легко определить сопротивление ионной мембраны. В то же время, большое количество электродных процессов и сильное пересечение их сигналов в импедансном спектре существенно осложняет разделение вкладов анода и катода, в общее сопротивление ТОТЭ. Измерения потенциалов с помощью метода потенциометрии, позволяют получать достоверные результаты эффективности ТОТЭ в интервале рабочих температур.

В работе для исследования характеристик ТОТЭ использовался метод потенциометрии, реализуемый с помощью потенциостата Р-150 (рис. 2. 7).

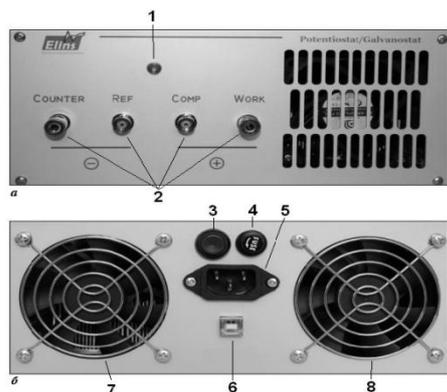


Рисунок 2. 7 – Потенциостат – гальваностат Р-150 (а – передняя панель, б – задняя панель; 1 – индикатор питания, 2 – разъемы подключения измерительных электродов, 3 - кнопка включения питания, 4 – гнездо предохранителя, 5 - разъем питания (220 В), 6 – USB – разъем, 7,8 - вентиляторы охлаждения).

Потенциостат-гальваностат Р-150 обладает большим выходным током (10 А) имеет два диапазона напряжения и два диапазона тока. Прибор характеризуется высокой стабильностью и точностью задания и регистрации электрохимических параметров при высоких нагрузках. Потенциостаты типа Р-150 позволяют работать по двух, трех или четырехэлектродной схемам подключения к электрохимической ячейке, как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах.

Прибор представляет собой сложное электронное устройство, в котором имеются два предусилителя – один для тока ($i-U$), другой для потенциала (U). С них сигнал подается на селектор типа работы ($S1$ – выбирает режим работы потенциостат – гальваностат) и на двухканальной АЦП. С селектора типа работы $S1$ сигнал обратной связи подается на сам усилитель потенциостата, а с него на усилитель мощности. Коммутатор $S2$ служит для подключения электрода Counter (включения ячейки). В приборе имеется микропроцессор, который управляет работой остальных узлов прибора.

2.6.1. ProboStat™

Испытания электрических характеристик проводили в специальном устройстве – ProboStat™ фирмы NorECs (Норвегия) (рис. 2. 8), предназначенном для измерения электрических свойств ТОТЭ, исследования характеристик электролита, межфазных границ и электродов в контролируемой атмосфере при высоких температурах.



Образец устанавливается 50 см на керамическую трубку диаметром 100 мм. Данная конструкция закрывается внешней керамической трубкой большего диаметра (порядка 500 мм). К образцу подводятся набор электродов, изготовленных из платины, для уменьшения сопротивления проводов, они изолированы так же керамикой. Выведенные провода электродов присоединяются к диску ван-дер-Пау.

В ProboStat™ используется пружинное натяжение, для предотвращения смещения образца. Подача газа может осуществляться одним или двумя режимами.

Рисунок 2. 8 – Внешний вид установки ProboStat™.

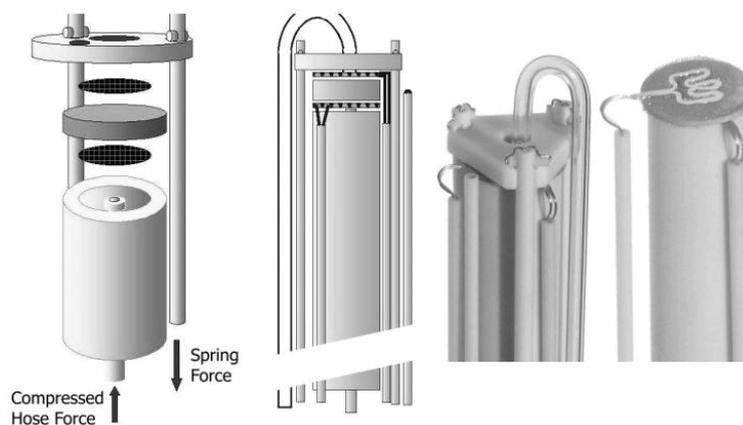


Рисунок 2. 9 – Схема установки топливного элемента налаженной подачи газов для исследования в ProboStat™.

На рис. 2. 9 наглядно показана установка элемента для исследования при определенной температуре. На данном рисунке реализована схема подачи двух газов, и установлен вывод термопары для контроля температуры.

Глава 3. Исследование электрических характеристик ячеек ТОТЭ

3. 1. Формирование анодного функционального слоя

3. 3. Формирование ячейки ТОТЭ

3. 4. Исследование электрических характеристик топливных ячеек

3. 5. Обсуждение результатов

Глава 4. Социальная ответственность

4.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов

4.2. Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на установке Булат-2 и ПЭВМ

4.2.1. Организационные мероприятия

4.2.2. Организация рабочего места оператора ПЭВМ

4.2.3. Правила безопасности при работе на установке Булат-2

4.2.5. Безопасные условия работы

4.2.6. Электробезопасность

4.2.7. Пожарная и взрывная безопасность

4.3. Выводы по разделу «Социальная ответственность»

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОД31	Ромбаева Майя Рамазановна

Институт	Физико-технический	Кафедра	Экспериментальной физики
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	Техническая физика

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

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования: материально-технических, финансовых и человеческих</i>	<i>Определение материально-технических, финансовых ресурсов, а также заработной платы исполнителей проекта</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>База данных об окладах исполнителей проекта, районный коэффициент (для Томска – 1,3), нормативы о расходовании электроэнергии</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Ставка на отчисления выплат во внебюджетные фонды учреждений – 27,1%</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Определение целевого рынка ТОТЭ. Анализ конкурентных технических решений. SWOT-анализ</i>
<i>2. Составление графика проведения НИР. Формирование и расчет бюджета исследования</i>	<i>Планирование основных этапов НИР с привязкой к исполнителям. Расчет бюджета научных исследований по основным исполнителям</i>
<i>3. Оценка научно-технического эффекта исследования</i>	<i>Определение коэффициента научно-технического эффекта НИОКР на основе оценок признаков работы</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> <i>1. Матрица SWOT-анализа</i> <i>2. Календарный план-график проведения НИР</i> 	
--	--

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. менеджмента	Верховская М.В.	К. Э. Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОД31	Ромбаева М.Р.		

Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Сокращение ограниченных запасов углеводородных источников энергии, резкое увеличение потребления электроэнергии, вызванное развитием науки и техники и стремительное ухудшение экологической обстановки ставят ученых перед необходимостью поиска новых высокоэффективных и безопасных способов генерации электроэнергии. Одно из динамично развивающихся направлений связано с созданием энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), напрямую преобразующих химическую энергию окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в электрическую.

Твёрдооксидный топливный элемент получил наибольшее распространение, поскольку КПД производимой электрической энергии является самым высоким из всех топливных элементов (ТЭ) – до 80% при комбинированном производстве тепловой и электрической энергии для генерации пара высокого давления. Практически невозможно достичь такого значения КПД при использовании традиционных источников энергии.

Энергоустановки на основе ТОТЭ могут быть использованы для обеспечения бесперебойного энергоснабжения удаленных областей, в которые доставка традиционного топлива затруднена или слишком дорога. Таким образом, совершенствование технологии производства электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе ТОТЭ в целях дальнейшей коммерциализация является перспективным направлением.

В настоящей главе была произведена технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов для обоснования перспективности данного направления исследований.

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

5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Деятельность разработчиков единичных ячеек твёрдооксидных топливных элементов ориентирована на промышленные команды, занимающиеся разработкой и выпуском электрохимических генераторов на основе ТОТЭ. В России существует много научных коллективов, занимающихся данным вопросом, однако их деятельность практически не координируется. Лучшим образом дело обстоит в США, где принята государственная программа, включающая проекты разработки ТОТЭ и энергоустановок на их основе.

К наиболее крупным фирмам, добившимся успеха, следует отнести «Siemens Westinghouse» (США) и «General Electric» (США).

5.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Главными конкурентами при разработке твёрдооксидных топливных элементов являются такие крупные американские фирмы, как «Siemens Westinghouse» и «General Electric».

Сравнению и анализу подлежат характеристики, относящиеся к единичным ячейкам ТОТЭ, поскольку настоящая работа посвящена изготовлению и исследованию именно единичных топливных ячеек.

Так, максимальная удельная мощность, снимаемая с единичной ячейки производства «Siemens Westinghouse» равна 600 мВт/см^2 . Рабочая температура при этом составляет 982°C . Максимальная удельная мощность, снимаемая с единичной ячейки производства «General Electric» равна 400 мВт/см^2 . Рабочая температура при этом составляет 800°C .

Результатом данной работы является формирование ячейки с максимальной удельной мощностью 1240 мВт/см^2 при рабочей температуре 800°C .

В целом установки на основе ТОТЭ предназначены для использования на подводных лодках, космических аппаратах и других объектах специального назначения, где основным критерием является надежность, простота эксплуатации и автономность.

Наиболее значимым техническим критерием оценки ресурсоэффективности является производительность, в нашем случае – удельная мощность топливной ячейки, и именно она представляет собой главное конкурентное преимущество настоящей разработки. Так, удельная мощность единичной ячейки ТОТЭ с анодным NiO/YSZ функциональным слоем в 2-3 раза превышает мощность, снимаемую с единичной ячейки генераторов от «Siemens Westinghouse» или «General Electric». Еще одним конкурентным преимуществом выступает рабочая температура, поскольку от нее во многом зависит ресурс работы ячеек, безопасность работы и затраты при эксплуатации.

5.1.3. SWOT-анализ

На этапе SWOT-анализа определены сильные и слабые стороны разработки, изучены рыночные возможности во внешней среде, выявлены угрозы. Получено представление об основных направлениях развития проекта, а также о том, как можно использовать сильные стороны, преодолеть слабости, воспользоваться благоприятными возможностями и защититься от потенциальных угроз. Описание сильных и слабых сторон разработки, а также возможностей и угроз во внешней среде представлено в таблице 5. 1. В таблице 5. 2 представлена интерактивная матрица проекта, в которой выявлены соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

В таблице 5. 3 представлена итоговая матрица SWOT-анализа.

Таблица 5. 1 – SWOT-анализ

<p>Сильные стороны проекта:</p> <p>С1. Хорошая мощность</p> <p>С2. Простота эксплуатации</p> <p>С3. Безопасность</p> <p>С4. Наличие экспериментального оборудования</p> <p>С5. Квалифицированный персонал</p>	<p>Слабые стороны проекта:</p> <p>Сл1. Отсутствие масштабной технологии производства</p> <p>Сл2. Недостаточный ресурс работы</p> <p>Сл3. Слабая маркетинговая политика</p> <p>Сл4. Недостаток финансовых средств</p> <p>Сл5. Большой срок поставки материалов и комплектующих</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Высокая заинтересованность в экологически чистых технологиях</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства</p> <p>У2 Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p> <p>У3. Развитие альтернативных технологий и аналогов</p>

Таблица 5.2 – Интерактивная матрица проекта

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

Таблица 5. 3 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	S	W
O	<p>Более эффективное использование инновационной структуры ТПУ может повысить качество исследования. Безопасность разработки удовлетворяет заинтересованность в «чистых» технологиях.</p>	<p>Высокая заинтересованность в экологически чистых технологиях может стать основой маркетинговой политики. Инновационная структура ТПУ поможет в масштабировании производства.</p>
T	<p>Хорошая мощность, простота эксплуатации и безопасность ТОТЭ помогут в преодолении отсутствия спроса и повышения уровня альтернативных разработок.</p>	<p>Устранение слабой маркетинговой политики и масштабирование производства помогут повысить спрос и конкурентоспособность.</p>

Таким образом, достоинства разработанных топливных ячеек являются надежным основанием для дальнейшего масштабирования технологии производства и удовлетворения спроса на экологически чистые источники электрической энергии, опередив более дорогостоящие разработки конкурентов.

Основой маркетинговой политики должны стать аргументы в пользу альтернативных источников энергии, не загрязняющих окружающую среду.

5.2. Планирование научно-исследовательских работ

5.2.1. Структура работ в рамках научного исследования

На данном этапе определены этапы формирования топливных ячеек с анодным функциональным слоем с привязкой к исполнителям. Работа выполнялась студентом (бакалавром) под руководством ассистента кафедры экспериментальной физики (таблица 5. 4).

Таблица 5.4 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	Построение плана экспериментов	Руководитель
	Формирование функциональных анодных Ni/YSZ слоев	Руководитель, бакалавр
	Формирование YSZ электролитов	Руководитель, бакалавр
	Формирование LSCF-CGO катодов	Бакалавр
	Исследование полученных топливных ячеек на исследовательском стенде	Руководитель, бакалавр
Обобщение и оценка результатов	Подготовка ВКР	Бакалавр

5.2.2. Разработка графика проведения научного исследования

В таблице 5. 5 представлен план проведения исследования с указанием исполнителей и времени, которое требуется для осуществления каждого этапа.

Продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях T_{ki} рассчитывается по формуле:

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

где коэффициент календарности:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{181}{143} = 1,27$$

Количество календарных дней равно 181, а рабочих – 143, поскольку работа проходила в течение I и II квартала 2017 года.

$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i}$ – продолжительность i -й работы в рабочих днях, где $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу.

$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

Таблица 5.5 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость			Исполнители	Длит-сть в рабочих днях, T_{pi}	Длит-сть в календарных днях, T_{ki}
	t_{min} , чел.-дн.	t_{max} , чел.-дн.	$t_{ож}$, чел.-дн.			
Составление и утверждение технического задания	0,3	0,8	0,5	Руководитель	0,5	1
Выбор направления исследований и способа решения задач	0,5	1	0,7	Руководитель	0,7	1
Построение плана экспериментов	0,3	0,8	0,5	Руководитель	0,5	1
Формирование функциональных анодных Ni/YSZ слоев	12	16	13,6	Бакалавр	13,6	17
Формирование YSZ электролитов	10	14	11,6	Бакалавр	11,6	15
Формирование LSCF-CGO катодов	3	5	3,8	Бакалавр	3,8	5
Исследование полученных ТЭ на исследовательском стенде	6	7,5	6,6	Руководитель, бакалавр	3,3	4
Подготовка ВКР	30	50	38	Бакалавр	38	48

Расчитав временные показатели проведения научного исследования, составим календарный план-график проведения НИОКР форме диаграммы Ганта (таблица 5. 6).

Таблица 5. 6 – Календарный план-график проведения НИОКР

№ раб.	T_{ki} , кал. дни	Продолжительность выполнения работ											
		март			апрель			май			июнь		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	1	■											
2	1	■											
3	1	■											
4	17		■	■	■								
5	15			■	■	■							
6	5					■	■						
7	4						■	■					
8	48							■	■	■	■	■	■

■ – Руководитель

■ – Бакалавр

5.3. Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования (НТИ) должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета настоящего исследования были оценены затраты по следующим статьям:

- расходные материалы;
- затраты на заработную плату персонала;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

5.3.1. Затраты на расходные материалы

В ходе формирования ячеек ТОТЭ с анодным функциональным слоем и исследования их электрохимических характеристик были использованы расходные материалы. Ниже в таблице 5. 7 приведен расчет их стоимости.

Таблица 5. 7 – Расчет стоимости расходных материалов

Наименование	Ед. измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на мат., руб
анод NiO	1 кг.	0,07 кг	6 400	448
паста LSCF-CGO	1 кг	0,01 кг	18 000	180
мишень $Zr_{0.86}Y_{0.14}$	1 шт.	0,5 шт.	40 000	20 000
мишень Ni	1 шт.	0,5 шт.	10 500	5 250
этиловый спирт	5 л	0,5 л	1 500	150
Азот (99.996%)	1 баллон	1	300	300
Кислород (99.7%)	1 баллон	0,5	150	75
Аргон (99.998%)	1 баллон	1	1 300	1 300
Водород (99,99%)	1 баллон	1	3 500	3 500
Итого				31 203

5.3.2. Затраты на персонал

Научно-техническое исследование было выполнено студентом (бакалавром) со стипендией 1750 рублей под руководством ассистента кафедры, не имеющего ученой степени с месячным окладом 17 000 рублей.

Таким образом, среднедневная заработная плата руководителя:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}}}{26} = \frac{17\,000}{26} = 653,84 \text{ руб.}$$

Среднедневная заработная плата бакалавра:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}}}{26} = \frac{1\,750}{26} = 67,3 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата ($З_{\text{осн}}$) рассчитывается по формуле:

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

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 для Томска.

Вычислим продолжительность выполняемых работ, исходя из данных таблицы 5. 5:

для руководителя:

$$T_p = \sum T_{pi} = 0,5 + 0,7 + 0,5 + 3,3 = 5 \text{ раб. дн.}$$

для бакалавра:

$$T_p = \sum T_{pi} = 13,6 + 11,6 + 3,8 + 3,3 + 38 = 70,3 \text{ дн.}$$

Теперь вычислим величину основной заработной платы за период выполнения работ:

для руководителя:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p \cdot k_p = 653,84 \cdot 5 \cdot 1,3 = 4\,249,96 \text{ руб.}$$

для бакалавра:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p \cdot k_p = 67,3 \cdot 70,3 \cdot 1,3 = 6\,150,54 \text{ руб.}$$

Вычисленные выше описанному алгоритму данные занесем в таблицу 5. 8.

Таблица 5. 8 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{м}}$,руб.	k_p	$З_{\text{дн}}$,руб	$T_{\text{раб}}$ раб.дн.	$З_{\text{осн}}$,руб.
Руководитель	17 000,0	1,3	653,84	5	4 249,96
Бакалавр	1 750,0	1,3	67,3	70,3	6 150,54
Итого					10 400,5

5.3.2.1. Отчисления во внебюджетные фонды

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников. Данные о страховых отчислениях за период выполнения НИОКР представлены в таблице 5. 9.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется по следующей формуле:

$$З_{внеб} = З_{осн} \cdot k_{внеб}$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), равный 27,1%.

Таблица 5. 9 – Страховые отчисления на каждого из работников

Исполнитель	$З_{осн}$, руб.	$k_{внеб}$	Страховые отчисления, $З_{внеб}$
Руководитель	4 249,96	27,1%	1151,74 руб.
Итого			1151,74 руб.

5.3.3. Накладные расходы

В процессе научно-исследовательской работы было затрачено 450 кВт энергии в процессе работы магнетронной распылительной системы, работы устройства для исследования характеристик ячеек ProboStatTM и 20 тонн воды на охлаждение.

Стоимость одного киловатта энергии – 5,8 руб., следовательно, всего было затрачено 2 610,0 руб. на электричество.

Стоимость 1 тонны воды – 36,19 руб. Всего лаборатория потратила на воду 723,8 руб.

Итого на накладные расходы было потрачено **3 333,8 руб.**

5.4. Оценка научно-технического эффекта

Социально-научный эффект проявляется в росте открытий, изобретений, увеличении суммарного объёма научно-технической информации, полученной в результате выполнения НИОКР, создании научного «задела», являющегося необходимой предпосылкой для проведения в будущем прикладных НИОКР и выполнения работ по модернизации конструкции выпускаемых изделий.

За последние годы появились предложения не только по качественной характеристике социального эффекта, но и по системе количественных показателей его оценки.

Элементом количественной оценки социально-научного эффекта следует считать определение научно-технического эффекта НИОКР по методике, сущность которой состоит в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент научно-технического эффекта НИОКР:

$$H_T = \sum_{i=1}^3 r_i \cdot k_i,$$

где r_i – весовой коэффициент i -того признака (определяется по таблице 5. 10); k_i – количественная оценка i -того признака.

Таблица 5. 10 – Значения весовых коэффициентов, присваиваемых различным признакам работы

Признак научно-технического эффекта НИОКР (i)	Примерные значения весового коэффициента (r)
Уровень новизны	0,6
Теоретический уровень	0,4
Возможности реализации	0,2

Количественная оценка уровня новизны НИОКР определяется на основе значения баллов по таблице 5. 11. Теоретический уровень полученных результатов НИОКР определяется на основе баллов, приведённых в таблице 5. 12.

Таблица 5. 11 – Оценочная таблица уровня новизны разработки

Уровень новизны разработки	Характеристика уровня новизны	Баллы
Принципиально новая	Результаты исследований открывают новое направление в данной области науки и техники	8-10
Новая	По-новому или впервые объяснены известные факты, закономерности	5-7
Относительно новая	Результаты исследований систематизируют и обобщают имеющиеся сведения, определяют пути дальнейших исследований	2-4
Традиционная	Работа, выполненная по традиционной методике, результаты исследований носят информационный характер	1
Не обладающая новизной	Получен результат, который был ранее известен	0

Таблица 5. 12 – Оценочная таблица теоретического уровня полученных результатов

Теоретический уровень полученных результатов	Баллы
Установление закона; разработка новой теории	10
Глубокая разработка проблемы: многоаспектный анализ связей, взаимозависимости между фактами с наличием объяснения	8
Разработка способа (алгоритм, программа мероприятий, устройство и т.п.)	6
Элементарный анализ связей между фактами с наличием гипотезы, симплексного прогноза, классификации, объясняющей версии или практических рекомендаций частного характера	2
Описание отдельных элементарных фактов (вещей, свойств и отношений); изложение опыта, наблюдений, результатов измерений	0,5

Возможность реализации научных результатов определяется на основе значения баллов таблицы 5. 13.

Таблица 5. 13 – Оценочная таблица времени и масштабов реализации проекта

Время реализации	Баллы
В течение первых лет	10
От 5 до 10 лет	4
Более 10 лет	2
Масштабы реализации	Баллы
Одно или несколько предприятий	2
Отрасль (министерство)	4
Народное хозяйство	10
Примечание: Баллы по времени и масштабами реализации складываются.	

В работе сформированы анодные функциональные слои ТОТЭ с различным содержанием NiO, а также объяснено влияние содержания NiO на электрохимические характеристики топливных ячеек. Как правило, наноструктурированные тонкопленочные аноды исследуются на базе топливных ячеек с несущим электролитом, однако в настоящем исследовании ячейки были сформированы на несущей анодной основе. Таким образом, уровень новизны разработки определим как новый, $k_1=5$.

Поскольку в работе показана зависимость между интенсивностью агломерации гранул Ni и предварительным отжигом полученных пленок, исследована и объяснена связь между составом наноструктурированного слоя NiO/YSZ, то теоретическому уровню полученных результатов в соответствии с таблицей 5. 12 присваивается $k_1=8$.

Время реализации разработки по оценкам составляет более 10 лет в масштабах народного хозяйства. В соответствии с таблицей 5. 13 $k_3 = 12$

Таким образом, коэффициент научно-технического эффекта равен:

$$H_T = 0,6 \cdot 5 + 0,4 \cdot 8 + 0,2 \cdot 12 = 8,6$$

Таблица 5. 14 – Оценка уровня научно-технического эффекта

Уровень научно-технического эффекта	Коэффициент научно-технического эффекта
Низкий	1-4
Средний	5-7
Сравнительно высокий	8-10
Высокий	11-14

В соответствии с таблицей 5. 14, уровень научно-технического эффекта разработки оценивается как сравнительно высокий.

5.5. Выводы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

В ходе выполнения настоящей работы были изготовлены тонкопленочные ячейки ТОТЭ с функциональным Ni/YSZ анодным слоем с

разным содержанием Ni и исследованы электрохимических характеристик полученных ячеек при рабочей температуре 800° С.

В результате испытаний топливных ячеек было выявлено, что при меньшей рабочей температуре полученные ТОТЭ обладают большей удельной мощностью. Снижение рабочей температуры без потерь в мощности является важным этапом на пути к коммерциализации энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов. В результате финансового анализа были оценены все расходы на проведение исследования (таблица 5. 15). Общая сумма расходов составляет **46 089,04 рублей**.

Таблица 5. 15 – Суммарные затраты на исследование

Вид расходов	Стоимость, руб
Расходные материалы	31 203
Затраты на персонал	10 400,5
Страховые отчисления	1151,74
Накладные расходы	3 333,8
Итого	46 089,04 руб.

Таким образом, в настоящей главе проведена оценка коммерческого потенциала и перспективности научного исследования. Разработка была также рассмотрена с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения в сравнении с существующими на рынке конкурентами. С помощью SWOT-анализа были определены сильные и слабые стороны проекта, а также изучены рыночные возможности и угрозы. Результатом анализа стала разработка стратегия использования внутренних ресурсов для эффективного пребывания поведения во внешней среде. Помимо этого, в данном разделе разработан поэтапный план проведения научно-исследовательских работ с привязкой к исполнителю. На основе этого плана был разработан график работы, спланирован бюджет проекта. В разделе проведена оценка научно-технического эффекта по методике, основанной на анализе признаков работы. В соответствии с этой методикой уровень научно-технического эффекта разработки считается сравнительно высоким.

Заключение

Список использованной литературы