

**Академия наук Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ  
ЭЛЕКТРОНИКИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК**

УДК 621.351

№ государственной регистрации 01201150202

Инв. № 5

**УТВЕРЖДАЮ**  
Зам. директора ИСЭ СО РАН  
\_\_\_\_\_ И. Ю. Турчановский  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2012г.

**ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

**В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по Государственному контракту № 14.740.11.0845 от 1 декабря 2010 г. по теме:**

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С УЛЬТРАТОНКИМ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

**Шифр заявки 2010-1.1-400-150-140**

**Наименование этапа: Изготовление и исследование характеристик батареи твердооксидных топливных элементов (итоговый, этап № 5)**

**Руководитель темы**

**Н. Н. Коваль**

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

**Томск 2012**

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

|                                                                                          |               |                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| <b>Руководитель темы, Зам. директора<br/>ИСЭ СО РАН,<br/>д-р. техн. наук</b>             | _____         | <b>Н. Н. Коваль</b><br>(заключение)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Ответственный исполнитель темы,<br/>Зав. ЛПЭ ИСЭ СО РАН,<br/>канд. физ.-мат. наук</b> | _____         | <b>Н. С. Сочугов</b><br>(введение)   |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Исполнители темы</b>                                                                  |               |                                      |
| <b>Вед. науч. сотр.,<br/>д-р. техн. наук</b>                                             | _____         | <b>Г. Ю. Юшков</b><br>(раздел 1)     |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Ст. науч. сотр.,<br/>канд. физ.-мат. наук</b>                                         | _____         | <b>К. В. Оскомов</b><br>(раздел 2)   |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Науч. сотр.,<br/>канд. техн. наук</b>                                                 | _____         | <b>А. А. Соловьев</b><br>(раздел 3)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Инженер,<br/>канд. физ.-мат. наук</b>                                                 | _____         | <b>В.Ю. Кожевников</b><br>(раздел 4) |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Науч. сотр.,<br/>канд. техн. наук</b>                                                 | _____         | <b>С. В. Работкин</b><br>(раздел 5)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Науч. сотр.,<br/>канд. техн. наук</b>                                                 | _____         | <b>Ю. Х. Ахмадеев</b><br>(раздел 6)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Науч. сотр.,<br/>канд. техн. наук</b>                                                 | _____         | <b>Н. Ф. Ковшаров</b><br>(раздел 7)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |
| <b>Мл. науч. сотр.</b>                                                                   | _____         | <b>А. В. Шипилова</b><br>(раздел 8)  |
|                                                                                          | подпись, дата |                                      |

|                                          |                                                   |                   |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|
| <b>Аспирант</b>                          | <b>А. Н. Ковальчук</b><br>_____<br>подпись, дата  | <b>(раздел 8)</b> |
| <b>Аспирант</b>                          | <b>И. В. Ионов</b><br>_____<br>подпись, дата      | <b>(раздел 7)</b> |
| <b>Аспирант</b>                          | <b>В. О. Оскирко</b><br>_____<br>подпись, дата    | <b>(раздел 5)</b> |
| <b>Науч. сотр.,<br/>канд. техн. наук</b> | <b>А. Н. Захаров</b><br>_____<br>подпись, дата    | <b>(раздел 4)</b> |
| <b>Студент</b>                           | <b>А. О. Цыбенко</b><br>_____<br>подпись, дата    | <b>(раздел 3)</b> |
| <b>Студент</b>                           | <b>А. С. Гренадеров</b><br>_____<br>подпись, дата | <b>(раздел 2)</b> |
| <b>Студент</b>                           | <b>Д. Н. Терентьев</b><br>_____<br>подпись, дата  | <b>(раздел 1)</b> |
| <b>Студент</b>                           | <b>А. В. Жмуровский</b><br>_____<br>подпись, дата | <b>(раздел 1)</b> |
| <b>Инженер</b>                           | <b>В.С. Пасмуров</b><br>_____<br>подпись, дата    | <b>(раздел 2)</b> |
| <b>Нормоконтролер</b>                    | <b>Л. М. Ландль</b><br>_____<br>подпись, дата     |                   |

## РЕФЕРАТ

Отчет 73 с., 1 ч., 10 рис., 3 табл., 4 источника, 3 прил.

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА, ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ, ПОКРЫТИЯ, МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ ОБРАБОТКА

Объектом исследования являются среднетемпературные твёрдооксидные топливные элементы с ультратонким электролитом.

Цель работы — разработка метода нанесения электролита толщиной несколько микрон на пористые подложки и изготовление на его основе твердооксидных топливных элементов работающих при температуре 650-750°C.

В процессе работы изготовлен и испытан экспериментальный образец батареи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкопленочным  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом.

В результате испытания было показано, что максимальная мощность, генерируемая батареей, при температуре 700°C равна 3.72 Вт, что соответствует плотности мощности 0.31 мВт/см<sup>2</sup>. Исследования стабильности работы батареи в течение 60 часов показали, что при постоянной температуре 700°C и напряжении на батарее 2.1 В происходит небольшое падение тока с 1.2 до 1.1 А.

Основные конструктивные и технико-эксплуатационные показатели батареи ТОТЭ: высокий КПД (50%) при рабочих температурах ТОТЭ (650-800°C) и высокий коэффициент использования топлива (до 85%).

Степень внедрения — изготовлен и испытан экспериментальный образец батареи твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом.

Эффективность твердооксидных топливных элементов с несущим анодом и тонкопленочным электролитом определяется их малым омическим сопротивлением. Данные устройства могут применяться в составе автономных энергоустановок для генерации электроэнергии.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 12 |
| 1. Изготовление топливных ячеек твердооксидного топливного элемента с тонкопленочным электролитом диаметром 50 мм.....                                                                                                                                                                 | 12 |
| 2. Сборка экспериментального образца батареи ТОТЭ с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом.....                                                                                                                                                                                    | 18 |
| 3. Исследование электрических характеристик экспериментального образца батареи ТОТЭ с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом, а также испытания стабильности его работы во времени.....                                                                                            | 20 |
| 4. Разработка научно-методических материалов при подготовке Технического задания на изготовление экспериментального образца энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с несущим анодом и тонкопленочным электролитом мощностью 0.5 кВт.....                           | 24 |
| 5. Разработка научно-методических материалов при подготовке рекомендаций для проведения лабораторных работ по дисциплине «Твердооксидные топливные элементы» для подготовки студентов, магистрантов по специальности «Водородная энергетика».....                                      | 24 |
| 6. Подготовка научно-методических материалов при подготовке статьи для опубликования в высокорейтинговом российском или зарубежном журнале, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы..... | 25 |
| 7. Проведение технико-экономической оценки полученных результатов.....                                                                                                                                                                                                                 | 25 |
| 8. Разработка программы внедрения результатов НИР в образовательный процесс.....                                                                                                                                                                                                       | 30 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 32 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....                                                                                                                                                                                                                                                  | 33 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ.....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 34 |
| <u>ПРИЛОЖЕНИЕ А</u> Техническое задание на изготовление экспериментального образца энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с несущим анодом и тонкопленочным электролитом мощностью 0.5 кВт.....                                                                    | 34 |

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>ПРИЛОЖЕНИЕ Б</u> Рекомендации для проведения лабораторных работ по дисциплине «Твердооксидные топливные элементы»..... | 43 |
| <u>ПРИЛОЖЕНИЕ В</u> Статья в журнал «Известия высших учебных заведений. Физика» .....                                     | 65 |

## **ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

ТЭ –топливные элементы,

YSZ – оксид циркония стабилизированный иттрием,

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы,

КТР – коэффициент термического расширения,

ТЯ – топливная ячейка.

## ВВЕДЕНИЕ

Основанием для проведения НИР, выполняемой в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы, является Государственный контракт № 14.740.11.0845 от 1 декабря 2010 г.

Ключевой проблемой водородной энергетики является создание высокоэффективных и дешевых электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ). Среди известных на сегодняшний день видов ТЭ, особое внимание во всем мире уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – одного из наиболее перспективных видов ТЭ, основными конструкционными составляющими которого в общем случае являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газоплотный электролит (чаще всего стабилизированная иттрием окись циркония  $ZrO_2:Y_2O_3$  (YSZ)). Свойства тонкопленочного электролита во многом определяют эксплуатационные характеристики самого ТЭ. Основными требованиями, предъявляемыми к электролиту, являются: высокая ионная проводимость, механическая прочность и термическая стойкость, а также газоплотность для обеспечения стабильной и долговременной работы ТЭ с высокими электрическими характеристиками, предотвращения потерь топлива.

В конструкции ТОТЭ, где роль несущей основы играет один из электродов (в нашем случае роль несущей основы выполняет пористый анод), толщина электролита составляет обычно 10 и более мкм, и рабочие температуры при этом находятся в диапазоне 800 – 1000°C. Однако для увеличения эффективности и долговременности работы ТОТЭ, необходимо решить актуальнейшую проблему – снижение его рабочих температур с 800 – 1000°C до 650 – 700°C, что достижимо, как показывают результаты исследований, при уменьшении толщины пленки электролита до единиц микрон.



Высокие рабочие температуры ТОТЭ обуславливают основные проблемы, характерные для данного типа топливных элементов. Во-первых, для выхода на рабочую температуру ТОТЭ приходится нагревать с небольшой скоростью (менее 300°С/час) во избежание разрушения керамических элементов конструкции вследствие разницы их коэффициентов термического расширения (КТР). Во-вторых, высокая температура приводит к окислению или коррозии большинства металлов, диффузии материалов электродов в электролит с образованием непроводящих соединений, возникновению механических напряжений вследствие различных КТР.

Целью настоящего проекта является разработка технологии изготовления планарных твердооксидных топливных элементов в которой формирование тонкопленочного (толщиной 2-5 мкм) газонепроницаемого  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита осуществляется ионно-плазменными методами. Основной задачей данной технологии является снижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов до 650-700°С и, тем самым, уменьшение количества факторов сдерживающих внедрение ТОТЭ и обуславливающих их большую стоимость, таких как ограниченный выбор конструкционных материалов, стабильность характеристик при термоциклировании, время вывода на рабочий режим.

Базовой идеей является создание топливного элемента, в котором функции несущей части топливной ячейки будет выполнять анод Ni/YSZ или металлическая биполярная пластина, а электролит будет иметь субмикронную толщину. Выбор ионно-плазменных методов формирования пленки YSZ электролита обусловлен тем, что традиционные порошковые технологии (прессование с последующим высокотемпературным спеканием, шликерное литье или трафаретная печать) позволяют формировать слои толщиной от 10 мкм и выше и поэтому не могут использоваться в разработках, направленных на минимизацию толщины функциональных слоев ТЭ. Перспективность

использования метода магнетронного распыления подтверждена результатами исследований, проводимыми авторами настоящего проекта ранее. Магнетронное распыление является одним из наиболее подходящих методов напыления тонких пленок с точки зрения стабильности процесса, возможности независимого регулирования основных параметров процесса напыления и как результат - получение однородных покрытий с необходимыми структурными и эксплуатационными характеристиками, а также возможности обработки поверхностей с большой площадью.

На первом этапе работы были отработаны технологические режимы формирования пористых Ni/YSZ анодов диаметром 20 мм и пористых катодов состава  $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3$  и  $(\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  методом высокотемпературного спекания. На изготовленные данным методом анодные подложки были нанесены тонкие пленки  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  электролита и катодные слои. Были разработаны технологические рекомендации по изготовлению макета твердооксидного топливного элемента с несущим анодом и тонкопленочным электролитом диаметром 20 мм.

На втором этапе выполнения работы с помощью электронной микроскопии была исследована микроструктура изготовленных топливных ячеек и исследованы их электрические характеристики. Полученные данные подтвердили эффективность разработанного метода изготовления топливных элементов с несущим анодом. Поэтому была отработана методика и изготовлены топливные ячейки с несущим анодом и тонкопленочным электролитом диаметром 50 мм. Для их исследования был изготовлен автоматизированный испытательный стенд. Параллельно этому были начаты работы по изготовлению топливных элементов на несущей металлической пластине.

На третьем этапе работы были исследованы электрические характеристики топливных ячеек с несущим анодом и тонкопленочным электролитом

диаметром 50 мм. Показано, что не происходит заметного снижения удельной мощности, генерируемой топливными ячейками и возможен переход к конструированию батареи ТОТЭ.

На четвертом этапе была разработана конструкция экспериментального образца батареи твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролитом, включающая в себя систему герметизации, нагрева, коммутации токов и газов, выбран материала герметика для газоразделения анодного и катодного пространств, разработана технология герметичной сборки элементов конструкции экспериментального образца батареи ТОТЭ.

На пятом этапе работы батарея твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом была изготовлена, собрана и испытана.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Изготовление топливных ячеек твердооксидного топливного элемента с тонкопленочным электролитом диаметром 50 мм

Изготовление топливных ячеек проводилось согласно разработанному на 2 этапе выполнения проекта методу изготовления среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с несущей биполярной (металлической) пластиной. Метод включает в себя следующие основные технологические операции:

- 1) изготовление пористых Ni-Al пластин диаметром 50 мм методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);
- 2) реактивное магнетронное осаждение слоя NiO/YSZ анода на Ni-Al подложки путем совместного распыления Ni и ZrY мишеней;
- 3) реактивное магнетронное осаждение слоя YSZ электролита;
- 4) формирование LSM катода.

Для изготовления пористых Ni-Al пластин был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Метод основан на эффекте автотермического ускорения гетерогенных реакций в ходе экзотермического химического превращения компонентов порошковой смеси в целевой продукт. Процесс СВС привлекателен благодаря энергоэффективности, возможностям достижения уникальных характеристик структурного и фазового состояния, а так же высоких функциональных свойств интерметаллидных и других материалов.

В работе синтезировался интерметаллидный сплав состава Ni + 10% Al (здесь и далее указаны массовые доли вещества), обладающий достаточно высокими характеристиками прочности и термостойкости, каталитической активности. В качестве компонентов реакции использовались порошки Ni – марки УТ-4 (чистота 99,9%, размер частиц менее 20 мкм) и Al – марки ALEX (90% Al, 9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, средний размер частиц 100 нм). Готовилась порошковая

смесь состава Ni + 10%Al и формовалась в цилиндрические образцы диаметром 50 мм, высотой 2 мм в специальной прессформе с приложением механической нагрузки от 50 до 280 МПа. Процесс СВС проводился путём нагрева образца до критической температуры теплового взрыва. Синтез проводился в среде аргона при давлении 0.1 МПа. С целью стабилизации состава и структуры материала после СВС образцы подвергались обжигу в вакуумной печи при температуре 800-900°C и остаточном давлении воздуха  $10^{-2}$  Па в течение одного часа.

Продукт реакции представляет собой пористый проницаемый материал (рисунок 1.1), состоящий из композиции фаз  $Ni_3Al$ , NiAl, Ni.

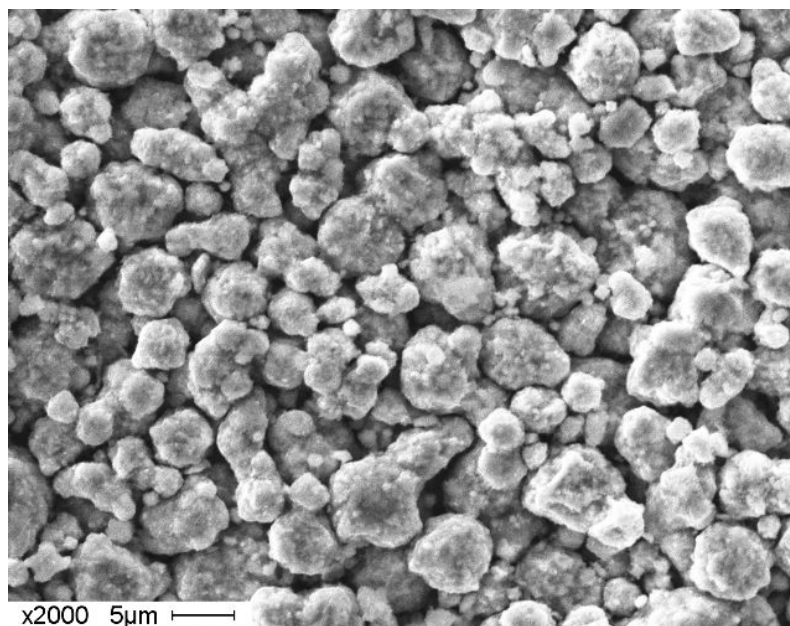


Рисунок 1.1 – Микроструктура поверхности Ni-Al образца, синтезированного методом СВС из смеси порошков ALEX/УТ-4.

Пористость продукта синтеза исследовалась с применением металлографического анализа плоского разреза образцов на микроскопе CarlZeiss «Axiovert 200 M-Mat», ПО «ImageScope» и специализированных стереометрических методик [1]. Средняя величина пористости образцов в зависимости от давления прессования исходной смеси варьировалась в интервале 35-45%.

На рисунке 1.2,а показан внешний вид исходного пористого Ni-Al образца диаметром 50 мм и толщиной 2 мм.

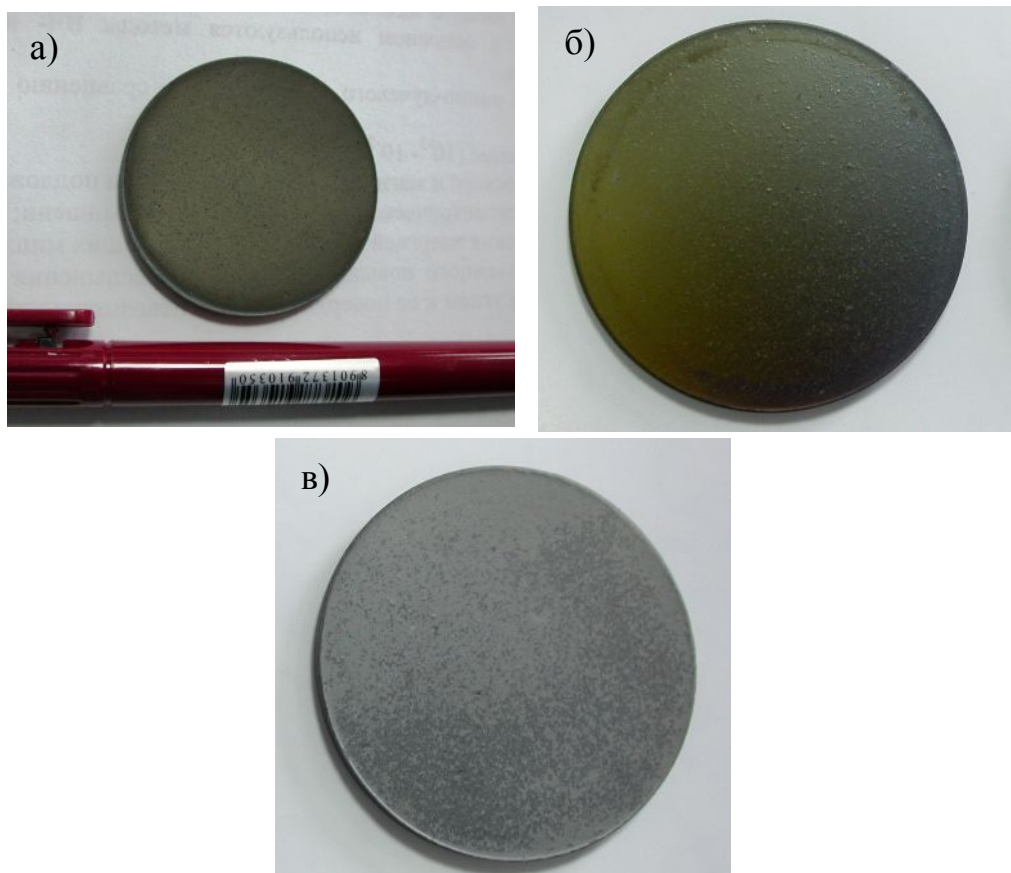


Рисунок 1.2 – Внешний вид исходной Ni-Al подложки (а), с нанесенным слоем NiO-YSZ анода (б) и со слоем YSZ электролита (в).

Для формирования анодного слоя топливной ячейки было предложено использовать метод магнетронного распыления. Главной особенностью этого метода является возможность формирования тонких слоев (толщиной от сотен нанометров до нескольких микрон) любых материалов с требуемой структурой, плотностью и составом, соответствие требованиям массового крупносерийного производства. Кроме того нами уже была отработана технология нанесения пленок стабилизированного иттрием оксида циркония на пористые несущие аноды ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления ZrY катода [2].

Пленки NiO-YSZ осаждались методом совместного реактивного магнетронного распыления двух катодов, расположенных под углом  $45^\circ$  к

плоскости подложки (рисунок 1.3). Оба катода имели диаметр 75 мм и находились на расстоянии 90 мм от подложкодержателя. На катод из Zr-Y сплава (85 масс.% Zr - 15 масс.% Y) подавалось импульсное питание мощностью 1250 Вт, частотой 100 кГц от источника питания APCL-M-5PDC. Распыление Ni катода (99,995% чистоты) осуществлялось на постоянном токе. При этом мощность разряда варьировалась в диапазоне 300 - 700 Вт для того чтобы изменять содержание Ni в осажденной пленке. При таких условиях скорость осаждения пленки NiO-YSZ изменялась в пределах 2-12 мкм/ч, что превышает скорость осаждения аналогичных пленок в работах [3,4], где она составляла 0.12-0.25 мкм/ч при использовании ВЧ распыления и 4 мкм/ч при распылении одиночного Ni/Zr/Y катода.

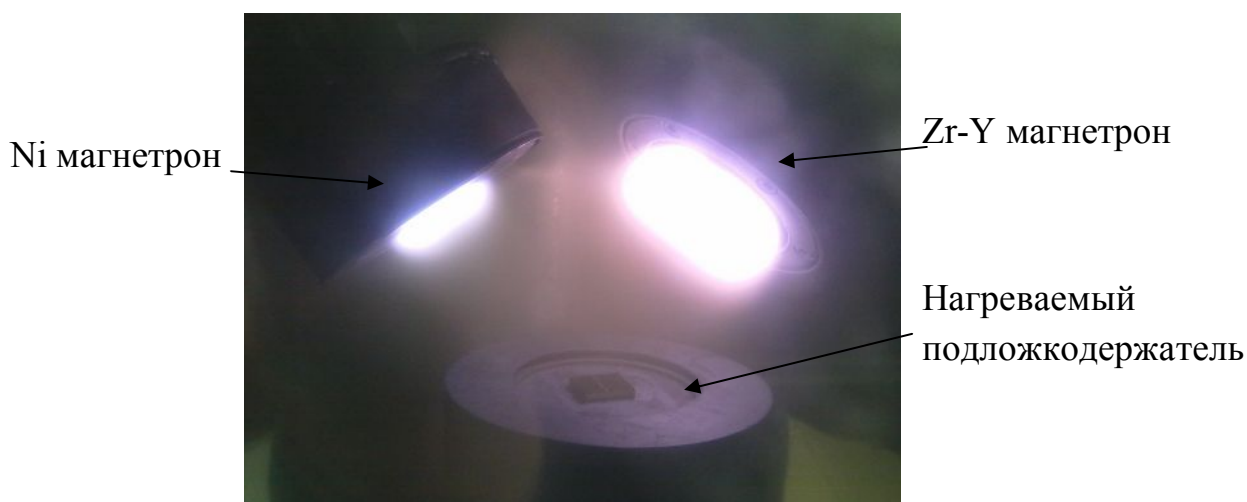


Рисунок 1.3 – Свечение магнетронного разряда при совместном реактивного распыления Ni и Zr-Y катодов.

Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $1.2 \cdot 10^{-2}$  Па. В процессе ее вакуумирования подложки нагревали до  $500^{\circ}\text{C}$  резистивным нагревателем. Затем в камеру напускался аргон с расходом 51 мл/мин. В процессе нанесения покрытия в рабочую камеру подавался кислород, расход которого мог варьироваться от 3 до 40 мл/мин. Вращение подложкодержателя использовалось для получения пленок с однородным составом и толщиной.

Расход кислорода и мощность Ni магнетрона были основными параметрами, которые изменялись с целью получения NiO/YSZ пленок требуемого состава. Было показано, что объемная доля Ni в пленках определяется, как мощностью Ni магнетрона, так и расходом кислорода. Оптимальным является режим осаждения с мощностью Ni магнетрона 700 Вт, мощностью Zr-Y магнетрона 1250 Вт и расходом кислорода 15-22 мл/мин в котором нанесенные пленки содержат 40-50 об.% Ni, а их скорость осаждения максимальна и достигает 12.5 мкм/ч. Химический состав пленок исследовался с использованием энергодисперсионной спектроскопии в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Исследование морфологии поверхности NiO/YSZ пленок, предварительно восстановленных до Ni/YSZ в водороде, было проведено с использованием РЭМ. Пленки имеют сплошную мелкопористую структуру, состоящую из гранул диаметром всего 50 нм (рисунок 1.4).

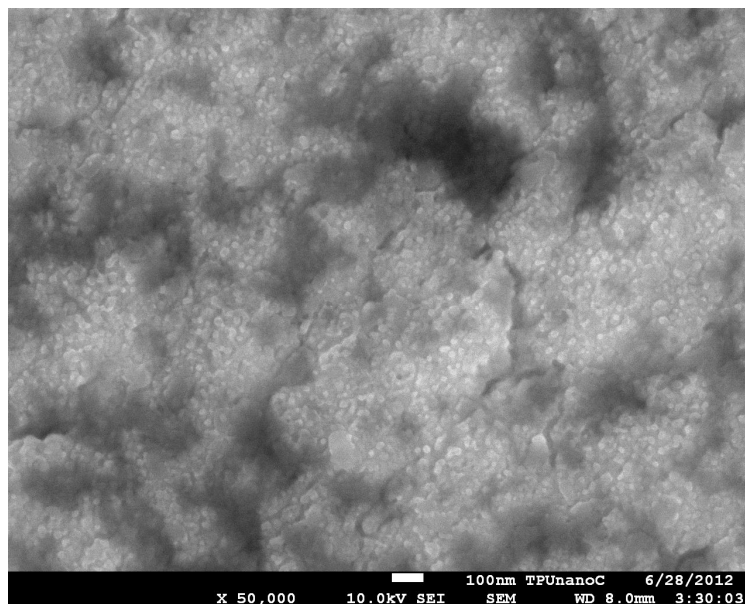


Рисунок 1.4 – Поверхность Ni/YSZ пленок после восстановления в водороде (2 часа при  $t = 800^{\circ}\text{C}$ ). Растровая электронная микроскопия.

Внешний вид Ni-Al образца со слоем NiO-YSZ анода показан на рисунке 1.2,б.



Далее на Ni-Al образцах со слоем NiO-YSZ анода были сформированы слои электролита и катода согласно разработанным на первом этапе выполнения проекта технологическим режимам формирования тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита и технологии формирования пористых катодов состава  $(La_{0.80}Sr_{0.20})MnO_3$ . Внешний вид Ni-Al образца со слоем NiO-YSZ анода и слоем YSZ электролита показан на рисунке 1.2,в.

Итоговая микроструктура топливной ячейки с тонкопленочным электролитом показана на рисунке 1.5.

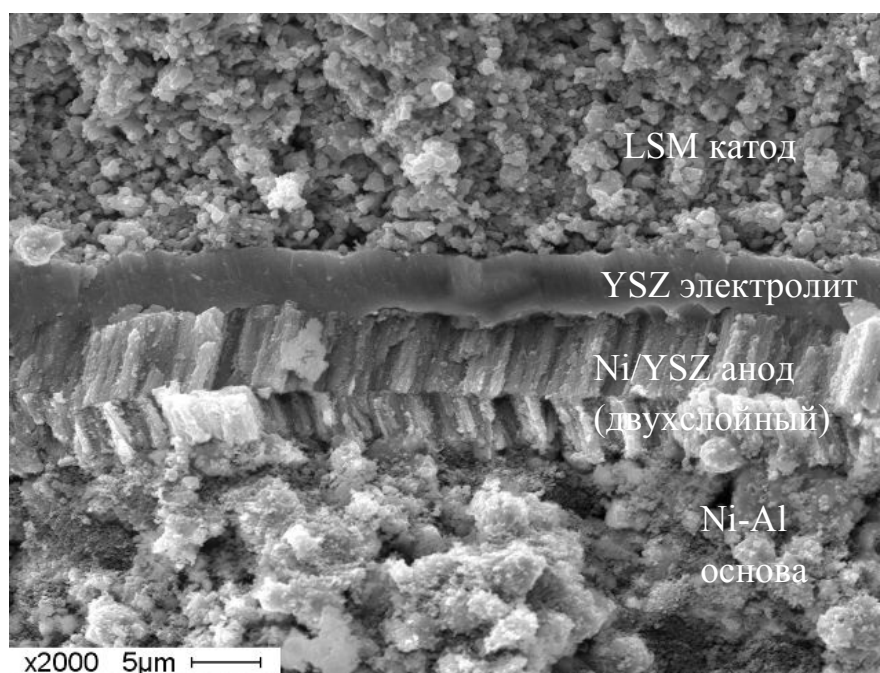


Рисунок 1.5 – Микроструктура поперечного сечения топливной ячейки с тонкопленочным электролитом. Растровая электронная микроскопия.

Для данной топливной ячейки слой анода был нанесен за 2 подхода. В первый из них был сформирован слой толщиной 4 мкм, а во второй – толщиной 6 мкм. Видно, что оба слоя имеют столбчатую структуру с направлением роста столбов, отклоняющимся от нормали к поверхности подложки. Это вызвано тем, что поток осаждаемых атомов преимущественно поступал под углом к подложке. YSZ электролит имеет толщину примерно 4 мкм и характеризуется плотной бездефектной структурой.

## 2 Сборка экспериментального образца батареи ТОТЭ с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом

Для сборки экспериментального образца батареи ТОТЭ были изготовлены основные конструктивные элементы батареи, разработанные на предыдущем этапе работы. Основными элементами конструкции являются биполярные пластины с каналами для прохождения газов, катодная и анодная крышки, изолирующие керамические вставки, трубки для подвода рабочих газов и отвода продуктов реакции. Несмотря на то, что эти элементы были выполнены из коррозионноустойчивой стали 12Х17, для дополнительной защиты от окисления на их поверхность методом магнетронного распыления была нанесена пленка Ag толщиной 1-2 мкм.

На рисунке 2.1 показан внешний вид основных элементов батареи ТОТЭ: катодной и анодной крышек с трубками для подвода рабочих газов и отвода продуктов реакции, биполярных пластин.

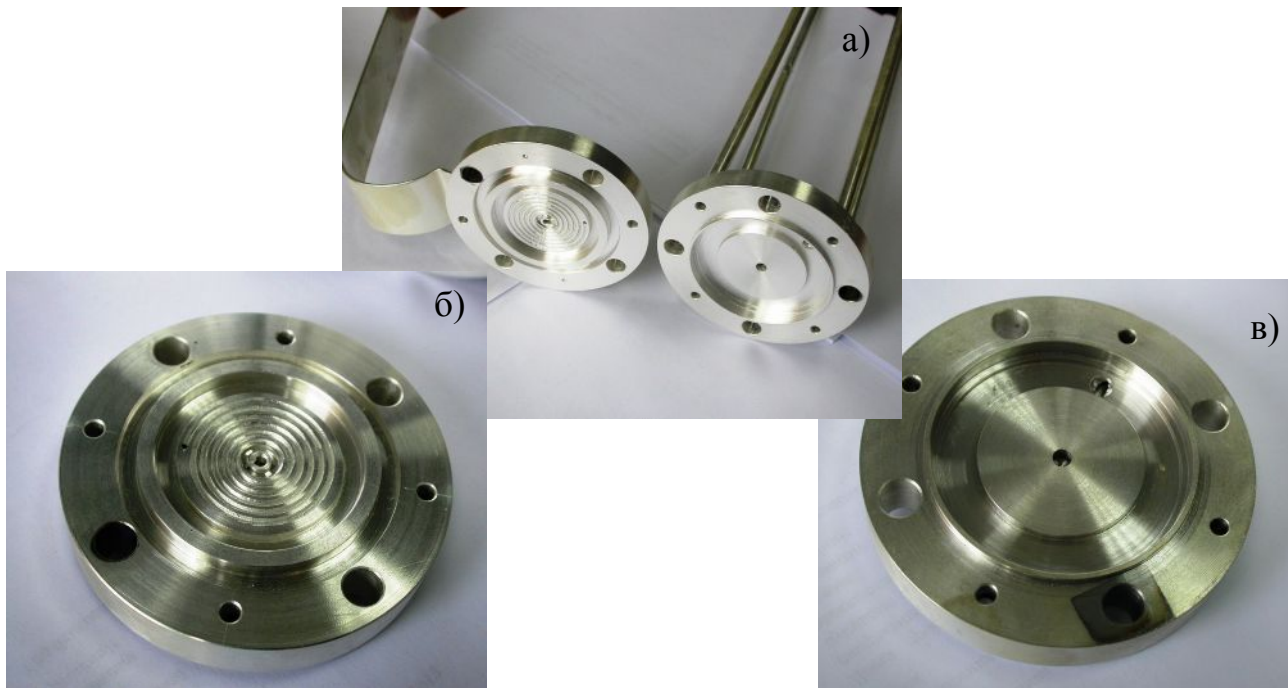


Рисунок 2.1 – Внешний вид основных элементов батареи ТОТЭ: а - катодная и анодная крышки, б – катодная сторона биполярной пластины, в - анодная сторона биполярной пластины.

Сборка батареи осуществлялась в следующей последовательности, изображенной на рисунке 2.2. На катодную крышку укладывалась сетка из сплава Inconel диаметром 45 мм для улучшения токосъема с катода (рисунок 2.2,а). Для увеличения площади контакта с катодом сетка покрывалась катодной LSM пастой. Затем на сетку помещалась топливная ячейка катодом вниз (рисунок 2.2,б).

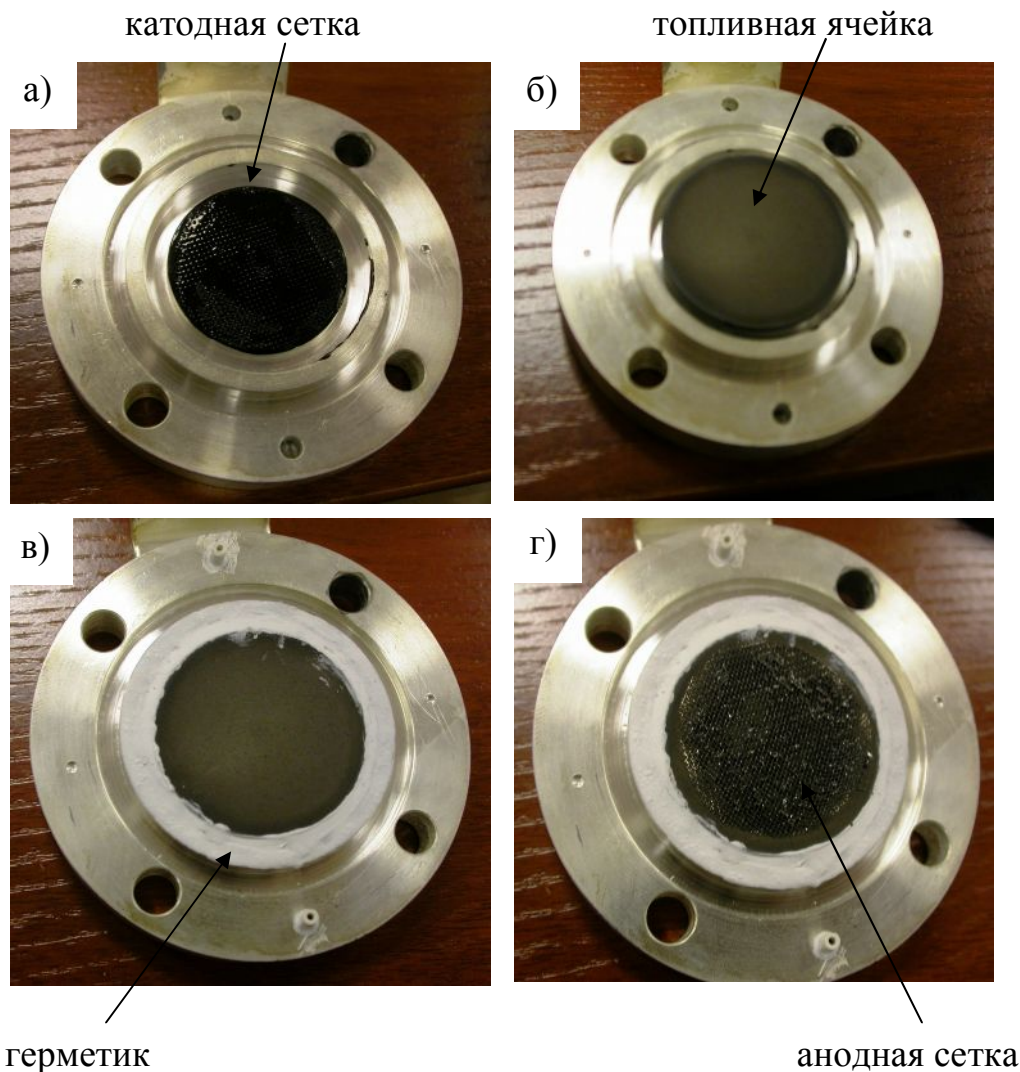


Рисунок 2.2 – Последовательность сборки батареи ТОТЭ: а - катодная крышка с токосъемной сеткой и LSM пастой, б – то же с топливной ячейкой, в – герметизация топливной ячейки, г - то же с анодной токосъемной сеткой и Ni пастой.

Разделение газов в катодной и анодной полостях осуществлялось высокотемпературным герметиком CAP-552 (США) (рисунок 2.2,в). После высыхания уплотнения на Ni-Al основу укладывалась Ni сетка с нанесенным на нее слоем Ni пасты (рисунок 2.2,г). Данная сетка необходима для улучшения электрического контакта Ni-Al основы топливной ячейки с анодной стороной биполярной пластины. Электрическая изоляция биполярной пластины от катодной крышки также осуществлялась с помощью высокотемпературного герметика CAP-552. Далее те же операции были повторены для установки других топливных ячеек батареи.

### **3 Исследование электрических характеристик экспериментального образца батареи ТОТЭ с тонкопленочным $ZrO_2:Y_2O_3$ электролитом, а также испытания стабильности его работы во времени**

Для нагрева и испытаний разработанной конструкции батареи ТОТЭ использовался стенд для исследования характеристик твердооксидных топливных элементов диаметром 50 мм, изготовленный нами на втором этапе выполнения проекта. Для исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) в диапазоне температур  $650^{\circ}C - 800^{\circ}C$  в стенд была загружена программа-сценарий эксперимента. Она содержала в себе ряд последовательно выполняемых этапов:

- 1) нагрев батареи до температуры  $600^{\circ}C$  со скоростью  $300^{\circ}C/час$ ;
- 2) нагрев от  $600^{\circ}C$  до  $800^{\circ}C$  со скоростью  $250^{\circ}C/час$ ;
- 3) изотермическая выдержка при температуре  $800^{\circ}C$  в течение 1 часа (для того чтобы завершились процессы спекания, усадки и т.п.);
- 4) измерение ВАХ при температуре  $800^{\circ}C$  (электронная нагрузка задает снижение  $U$  с 1.1 В до 0 В с шагом 0.01 В и измеряется ток);
- 5) сразу после измерения ВАХ электронная нагрузка задает напряжение 2.1

В и в течение 5 минут измеряется ток при постоянном напряжении (работа под нагрузкой);

6) по истечении 5 минут повторно измеряется ВАХ батареи при температуре 800°C;

7) снижение температуры до 750°C со скоростью 300°C/час;

8) изотермическая выдержка при температуре 750°C в течение 10 минут (для того чтобы затихли колебания температуры);

9) измерение ВАХ при температуре 750°C (по аналогии с этапом 4);

10) измерение тока при постоянном напряжении 2.1 В на нагрузке в течение 5 минут;

11) повторное измерение ВАХ при температуре 750°C;

12) снижение температуры до 700°C со скоростью 300°C/час;

13) изотермическая выдержка при температуре 700°C в течение 10 минут;

14) измерение ВАХ при температуре 700°C;

15) измерение тока при постоянном напряжении 2.1 В на нагрузке в течение 5 минут;

16) повторное измерение ВАХ при температуре 700°C;

17) снижение температуры до 650°C со скоростью 300°C/час;

18) изотермическая выдержка при температуре 650°C в течение 10 минут;

19) измерение ВАХ при температуре 650°C;

20) измерение тока при постоянном напряжении 2.1 В на нагрузке в течение 5 минут;

21) повторное измерение ВАХ при температуре 650°C;

22) выключение стенда (снижение температуры, отключение подачи газов, выключение приборов).

После выполнения этапов, на которых проводились какие-либо измерения, программа записывала результаты в память компьютера. В качестве топлива для ТОТЭ использовался водород, в качестве окислителя – воздух. Водород

подавался в анодное пространство на протяжении всего эксперимента с расходом 300 мл/мин, скорость подачи окислителя в катодное пространство составляла 400 мл/мин.

В ходе проведенных испытаний были исследованы следующие характеристики батареи ТОТЭ, состоящей из трех топливных ячеек, в зависимости от рабочей температуры:

- напряжение холостого хода,
- вольтамперные и мощностные характеристики,
- стабильность работы под нагрузкой.

Вольтамперные характеристики имеют практически линейный вид (рисунок 3.1). Это говорит о том, что падение напряжения обусловлено в основном омическими потерями, а активационные потери малы.

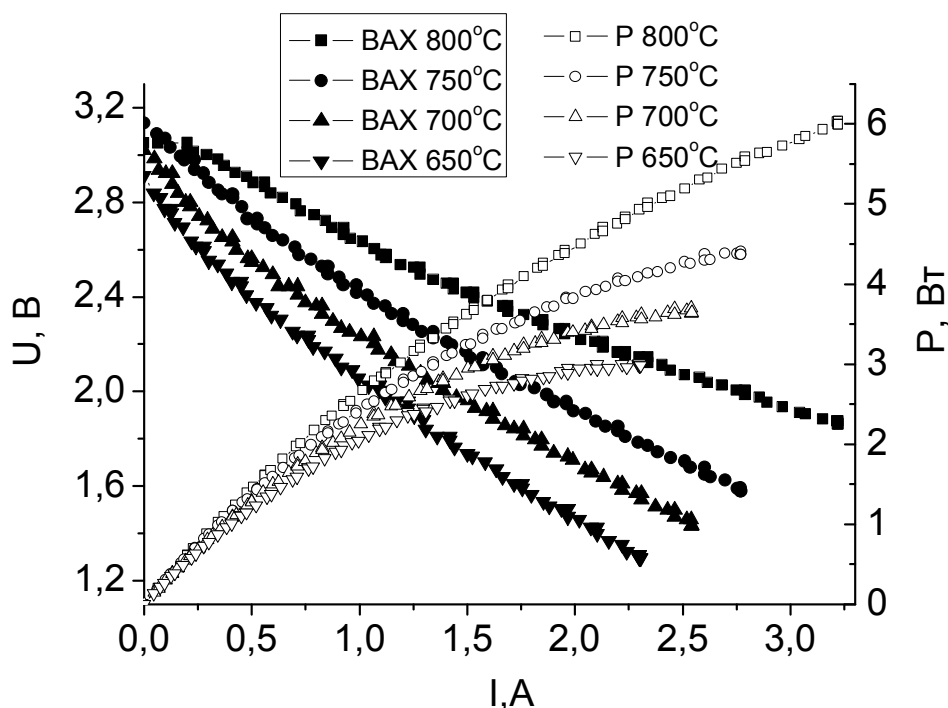


Рисунок 3.1 – Вольтамперные и мощностные характеристики батареи ТОТЭ при температуре 650-800°C.

Напряжение холостого хода батареи снижается с 3.12 В при температуре 800°C до 2.55 В при температуре 650°C. Максимальная мощность, генерируемая батареей, при температуре 700°C равна 3.72 Вт, что соответствует плотности мощности 0.31 мВт/см<sup>2</sup>.

На рисунке 3.2 показано изменение тока в батарее во времени при работе под нагрузкой, т.е. при постоянном напряжении на нагрузке 2.1 В. В идеальном топливном элементе снижение тока или мощности за 40000 часов непрерывной работы не должно составлять более 1-3 % от первоначального значения.

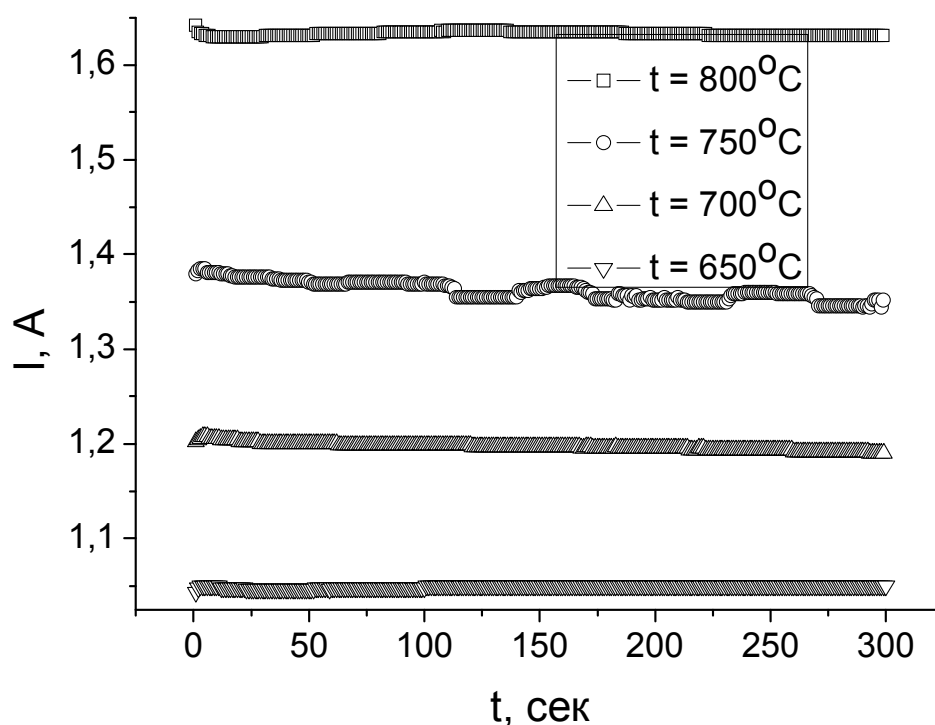


Рисунок 3.2 – Зависимость тока в батарее ТОТЭ от времени при напряжении 2.1 В и температуре 650-800°C.

В данном случае уменьшения значений тока со временем отмечено не было. Хотя очевидно, что малая длительность проведенных испытаний (5 минут на каждой рабочей температуре) не позволяет сказать что-то определенное о долговременной стабильности работы батареи.

Для исследования долговременной стабильности работы батареи она была включена на работу под нагрузкой в течение 60 часов. При этом

поддерживались постоянными температура ( $700^{\circ}\text{C}$ ) и напряжение на батарее (2.1 В), а регистрировался протекающий ток. Результаты измерения представлены на рисунке 3.3. Обнаружено, что в процессе испытания произошло падение тока с 1.2 до 1.1 А. В настоящее время запланированы более длительные испытания батареи на работу под нагрузкой (до 1000 часов).

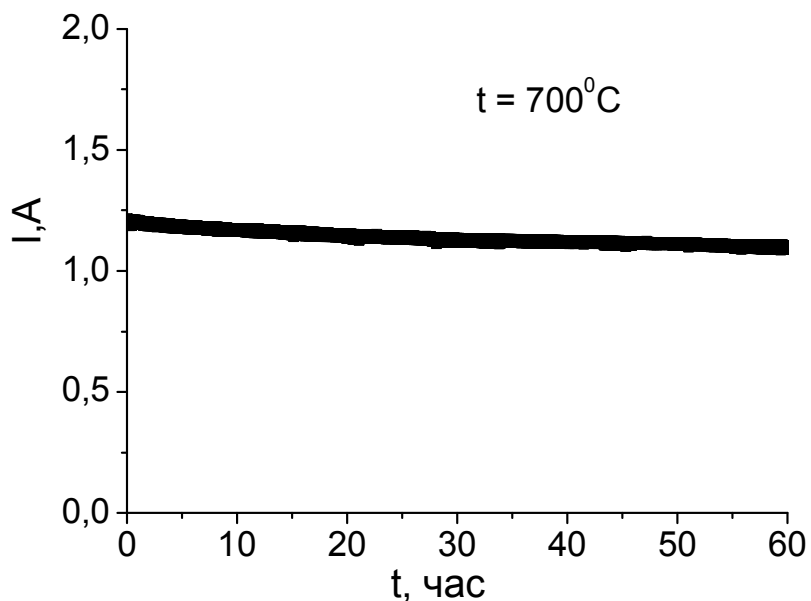


Рисунок 3.3 – Зависимость тока в батарее ТОТЭ от времени при напряжении 2.1 В и температуре  $700^{\circ}\text{C}$ .

**4 Разработка научно-методических материалов при подготовке Технического задания на изготовление экспериментального образца энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с несущим анодом и тонкопленочным электролитом мощностью 0.5 кВт**

В результате проведенных работ было разработано Техническое задание на энергоустановку на базе твердооксидных топливных элементов мощностью 0.5 кВт. Техническое задание приведено в Приложении А.

**5 Разработка научно-методических материалов при подготовке рекомендаций для проведения лабораторных работ по дисциплине**



## **«Твердооксидные топливные элементы» для подготовки студентов, магистрантов по специальности «Водородная энергетика»**

На основе проведенных экспериментов по нанесению тонкопленочного YSZ электролита ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления были разработаны методические рекомендации по выполнению лабораторной работы по дисциплине «Твердооксидные топливные элементы» для подготовки магистрантов по специальности «Водородная энергетика». Методические рекомендации приведены в Приложении Б.

## **6 Подготовка научно-методических материалов при подготовке статьи для опубликования в высокорейтинговом российском или зарубежном журнале, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы**

По результатам проведенных работ была подготовлена и отправлена в редакцию журнала «Известия высших учебных заведений. Физика» статья А.А. Соловьева, Н.С. Сочугова, С.В. Работкина, И.В. Ионова, Т.И. Сигфуссона «Формирование NiO/YSZ анодов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления». Импакт-фактор журнала согласно Российскому индексу научного цитирования РИНЦ 2010 составляет 0.829. Копия статьи приведена в Приложении В.

## **7 Проведение технико-экономической оценки полученных результатов**

Твердооксидные топливные элементы потенциально являются самыми эффективными устройствами для преобразования химической энергии в электрическую. Однако высокие рабочие температуры (~ 800 – 1000°C) ТОТЭ это основной недостаток, сдерживающий массовое распространение этого вида

ТЭ на рынке. Путь решения указанной проблемы лежит в уменьшении толщины его электролита.

Основными методами получения изделий из керамического материала YSZ на сегодняшний день являются высокотемпературное спекание заготовок, полученных шликерным литьем либо прессованием или прокаткой шликера с термопластичной связкой после ее отжига, золь – гель технология и ряд других. Все эти методы предназначены для нанесения толстых покрытий (десятки микрон и выше) и не подходят для формирования покрытий толщиной единицы микрон без проколов, трещин и других дефектов. Кроме того, процессы спекания циркониевой керамики являются высокотемпературными (~ 1200 – 1450 °С), что влечет за собой большие энергозатраты и удорожание производства твердых керамических электролитов для ТОТЭ.

Поэтому для формирования тонкопленочного керамического электролита из стабилизированной иттрием окиси циркония толщиной несколько микрон нами было предложено использовать другие методы изготовления. Выполненные коллективом исполнителей проекта исследования показали, что комбинация двух методов: импульсной электронно-пучковой обработки и реактивного магнетронного распыления позволяет изготавливать ячейки и батареи ТОТЭ с тонкопленочным электролитом, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками при температурах около 700°С.

Исследования завершились разработкой способа изготовления тонкопленочных структур твердооксидных топливных элементов и изготовлением экспериментального образца батареи ТОТЭ. В результате выполнения проекта получены следующие продукты, которые планируется вывести на рынок:

1. Ячейки твердооксидного топливного элемента диаметром 20 и 50 мм для лабораторных исследований.

Предназначены для изучения рабочих характеристик ТОТЭ в учебных

лабораториях при подготовке специалистов в области возобновляемых источников энергии, водородной энергетики и т.д. В научно-исследовательских лабораториях эти ячейки могут использоваться как основа для разработки конструкций стеков ТОТЭ, создания экспериментальных образцов энергоустановок.

Полученные удельные плотности мощности ( $0.11-0.68 \text{ Вт/см}^2$ ) показывают, что изготовленные нами топливные ячейки могут успешно использоваться в интервале температур  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  и относиться к среднетемпературным ТОТЭ.

2. Автоматизированный стенд для исследования характеристик ячеек и батарей ТОТЭ диаметром до 80 мм. Предназначен для комплексных испытаний отдельных ячеек и стеков ТОТЭ. Позволяет проводить ресурсные, нагрузочные испытания в автоматизированном режиме по заданной программе. Может использоваться в научно-исследовательских лабораториях, ведущих разработки в области твердооксидных топливных элементов.

Система автоматизированного управления стендом позволяет осуществлять:

- автоматическую регулировку температуры образцов ТОТЭ;
- управление выходными параметрами электронной нагрузки;
- подачу газов (водород, азот, кислород);
- включение и выключение приборов и устройств, входящих в состав стенда;
- аварийное отключение приборов и устройств, входящих в состав стенда;
- исследование вольтамперных и мощностных характеристик ячеек, батарей (стеков), а также отдельных ячеек в составе стека;
- исследование температурных зависимостей работы ТОТЭ;
- проведение экспериментов по термоциклированию ТОТЭ;
- исследование процессов старения ТОТЭ в процессе долговременной эксплуатации.

Разработка этого продукта завершена, изготовлен опытный образец, проведены его испытания. Технические возможности позволяют изготавливать 1 стенд в квартал.

3. Батареи ТОТЭ с диаметром ячеек 50 мм. Предназначены для использования в составе энергоустановки для преобразования химической энергии водорода в электрическую энергию. Могут использоваться в научно-исследовательских лабораториях, ведущих разработки в области возобновляемых источников энергии, источников резервного питания и т.д.

Кроме того, полученные результаты планируется использовать для разработки автономных энергоустановок на основе ТОТЭ мощностью 1 и 5 кВт. Они предназначены для генерации электроэнергии методом прямого преобразования химической энергии водорода в твердооксидном топливном элементе. Энергоустановки могут использоваться в качестве автономных электрогенераторов широкого спектра назначения, в первую очередь в нефтяной и газовой промышленности для обеспечения электроэнергией удаленных объектов, например, станций катодной защиты трубопроводов. Они также могут использоваться в качестве источников резервного электропитания важных объектов (больницы, пункты управления и т.д.). Состав и основные характеристики приведены в Таблицах 7.1 и 7.2.

Таблица 7.1. Состав энергоустановок на основе ТОТЭ.

| <b>Наименование</b>                           | <b>Колич.</b> |
|-----------------------------------------------|---------------|
| Батарея из твердооксидных топливных элементов | 1             |
| реактор парциального окисления                | 1             |
| дожигатель                                    | 2             |
| теплообменник                                 | 2             |
| система подачи и распределения газов          | 3             |
| аккумуляторная батарея                        | 1             |

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| система управления и контроля | 1 |
|-------------------------------|---|

Таблица 7.2. Параметры энергоустановок на основе ТОТЭ.

| Параметр                                                   | Значение                                    |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Номинальная выходная электрическая мощность                | 1 (5) кВт                                   |
| Выходное напряжение при номинальной электрической мощности | 220 В, 50 Гц                                |
| КПД                                                        | Не менее 45 %                               |
| Рабочие газы:                                              | природный газ ГОСТ 5542, атмосферный воздух |
| Рабочая температура                                        | 700 – 800 °С                                |
| Срок службы                                                | Не менее 10 тыс. часов                      |

Энергоустановки на основе ТОТЭ мощностью 1 и 5 кВт являются существенно более перспективной с точки зрения потенциального объема сбыта группой товаров. Эта продукция имеет два основных потенциальных сегмента рынка:

- Сегмент промышленных предприятий, на которых требуются автономные источники электропитания. Например, предприятиям газовой и нефтяной отрасли необходимы источники электропитания систем катодной защиты трубопроводов. Мощность этих систем должна составлять 1 – 5 кВт. Высокие требования предъявляются к надежности, но стоимость источников может быть высока. Потребность в энергоустановках на этом сегменте составляет несколько сотен штук в год.

- Наиболее привлекательным является сегмент частных потребителей. Источники энергоснабжения на основе ТОТЭ могут стать альтернативой

привычному тепло- и электроснабжению, однако, для этого необходимо радикально снижать их стоимость.

## 8 Разработка программы внедрения результатов НИР в образовательный процесс

По результатам НИР разработана программа внедрения этих результатов в образовательный процесс, представленная в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Использование результатов НИР в научно – образовательном процессе.

|    | Форма внедрения                           | Тип внедрения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Место внедрения                                                                                                                                                |
|----|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 1                                         | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 3                                                                                                                                                              |
| 1. | Курс «Твердо-оксидные топливные элементы» | <p>Дополнение в уже существующий курс в виде новых лекций (2 часа) и лабораторных работ (4 часа).</p> <p>Новые лекции:</p> <p>1. Твердооксидные топливные элементы на несущей металлической основе.</p> <p>Лабораторные работы:</p> <p>1. Формирование тонкопленочного <math>ZrO_2:Y_2O_3</math> электролита методом реактивного магнетронного распыления.</p> | <p>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Физико-технический институт, Кафедра водородной энергетики и плазменных технологий.</p> |
| 2. | Курс «Методы                              | Дополнение в уже                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Национальный                                                                                                                                                   |

|    |                                                 |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                     |
|----|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | исследования характеристик топливных элементов» | существующий курс в виде практических занятий (6 часов).<br>Тема практических занятий: «Исследование характеристик топливных элементов методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии».                    | исследовательский<br>Томский<br>политехнический<br>университет, Физико-технический институт,<br>Кафедра водородной энергетики и плазменных технологий.              |
| 3. | Курс «Плазменные покрытия»                      | Дополнение в уже существующий курс в виде новых лекций (2 часа).<br><br>Новые лекции:<br><br>1. Синтез композитных металлокерамических анодов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления. | Национальный исследовательский<br>Томский<br>политехнический<br>университет, Физико-технический институт,<br>Кафедра водородной энергетики и плазменных технологий. |

Полученные экспериментальные результаты позволят существенно дополнить имеющуюся базу для подготовки магистров техники и технологии по направлениям «Водородная энергетика», «Пучковые и плазменные технологии», а также кандидатов наук по специальностям 05.27.02 - Вакуумная и плазменная электроника; 01.04.07 – Физика конденсированного состояния в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы по этапу № 5 были получены следующие результаты:

1. Изготовлены топливные ячейки твердооксидного топливного элемента с тонкопленочным электролитом диаметром 50 мм на основе которых был собран экспериментальный образец батареи ТОТЭ. Максимальная мощность, генерируемая батареей, при температуре 700°C равна 3.72 Вт, что соответствует плотности мощности 0.31 мВт/см<sup>2</sup>. Исследования стабильности работы батареи в течение 60 часов показали, что при постоянной температуре 700°C и напряжении на батарее 2.1 В произошло падение тока с 1.2 до 1.1 А.

2. Разработано Техническое задание на изготовление экспериментального образца энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом мощностью 0.5 кВт.

3. Разработаны рекомендации для проведения лабораторных работ по дисциплине «Твердооксидные топливные элементы» для подготовки студентов, магистрантов по специальности «Водородная энергетика».

4. Подготовлена статья «Формирование NiO/YSZ анодов твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления» для опубликования в журнале «Известия вузов. Физика», со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

5. Проведена технико-экономическая оценка полученных результатов и определена группа продуктов, разработанных в ходе выполнения проекта, имеющая потенциал с точки зрения коммерциализации.

5.8 Разработана программа внедрения результатов НИР в образовательный процесс Национального исследовательского Томского политехнического университета.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Методики стереометрического анализа морфологии пористых проницаемых материалов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 3, с. 44-50.
2. Sochugov N.S., Soloviev A.A., Shipilova A.V., Rotshtain V.P. An Ion-Plasma Technique for Formation of Anode-Supported Thin Electrolyte Films for IT-SOFC Applications // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, V. 36(9), p. 5550-5556.
3. Jou Sh., Wu Tz.-H. Thin porous Ni-YSZ films as anodes for a solid oxide fuel cell // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, V. 69, p. 2804–2812.
4. Rezugina E., Thomann A.L., Hidalgo H., Brault P., Dolique V., Tessier Y. Ni-YSZ films deposited by reactive magnetron sputtering for SOFC applications // Surface & Coatings Technology, 2010, V. 204, p. 2376–2380.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на изготовление экспериментального образца энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с несущим анодом и тонкопленочным электролитом мощностью 0.5 кВт.

### 1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

#### 1.1 Технические требования по назначению

##### 1.1.1 Требования к технической документации

Техническая документация должна быть оформлена в соответствии с требованиями ЕСКД.

Состав технической документации:

- руководство по эксплуатации.

Руководство по эксплуатации должно содержать:

- структурную схему энергоустановки,
- краткое техническое описание,
- порядок работы.

##### 1.1.2 Требование к электропитанию

Энергоустановка относится к системам автономного энергоснабжения, поэтому не требует подключения к промышленной сети переменного тока.

##### 1.1.3 Требование к составу энергоустановки

Энергоустановка должна содержать следующие функциональные блоки:

- Батарея топливных элементов 2 шт,
- Система предварительного разогрева установки 1 шт,
- Устройство паровой конверсии метана 1 шт,
- Теплообменник 1 шт,
- Вентилятор воздушный центробежного типа 2 шт,
- Система подачи и распределения газов 1 шт,

- Дожигатель топлива 1 шт,
- Система преобразования электроэнергии 1 шт,
- Система автоматизации и контроля 1 шт,
- Блок сероочистки 1 шт,
- Воздушный фильтр нулевого сопротивления 1 шт,
- Теплоизолированный бокс для размещения стеков твердооксидных топливных элементов 1 шт,
- Инжектор газовый 1 шт.

#### 1.1.3.1 Требования к батарее топливных элементов

Батарея твердооксидных топливных элементов предназначена для выработки электроэнергии за счет электрохимической реакции водорода с воздухом и должна иметь следующие технические характеристики:

| № | Параметр                                     | Значение                 |
|---|----------------------------------------------|--------------------------|
| 1 | Диапазон рабочих температур                  | 700 – 900 <sup>0</sup> С |
| 2 | Размер топливных ячеек                       | 100 мм × 100 мм          |
| 3 | Количество топливных ячеек в батарее         | 30 шт.                   |
| 4 | Занимаемый объем                             | 100 × 100 мм × 83 мм     |
| 5 | Максимальная мощность при 800 <sup>0</sup> С | 300 Вт                   |

#### 1.1.3.2 Требования к системе предварительного разогрева установки

Система предназначена для стартового разогрева установки продуктами горения метана и нагретым в теплообменниках воздухом, а также для поддержания требуемой температуры в теплоизолированном боксе для размещения батарей твердооксидных топливных элементов.

#### 1.1.3.3 Требования к устройству паровой конверсии метана

Реактор паровой конверсии метана предназначен для реализации процесса паровой конверсии метана в синтез-газ и должен иметь следующие параметры:

- мощность (по метану) не менее 2000 Вт;
- максимальная рабочая температура не менее 800°C;
- тип катализатора – никель;
- расход газа от 0.4 до 4 л/мин;
- испаритель – интегрированный;
- нагреватель – газовый, интегрированный

#### 1.1.3.4 Требования к теплообменнику

Теплообменник предназначен для передачи тепла от горячих газов к холодным в газовой системе твердооксидного топливного элемента и должен отвечать следующим требованиям:

- максимальная рабочая температура не менее 800°C;
- максимальная мощность теплопередачи – не менее 1000 Вт;
- максимальный перепад давления – не более 10 Па;
- габариты не более 100×100×40 мм.

#### 1.1.3.5 Требования к вентиляторам воздушным центробежного типа

Предназначены для подачи воздуха в катодную полость батареи твердооксидных топливных элементов и обеспечения циркуляции воздуха в батарее. Требования к вентиляторам воздушным:

- рабочий газ – воздух;
- расход рабочего газа до 10 м<sup>3</sup>/час;
- срок службы – не менее 1000 часов;
- габариты не более Ø70x100 мм.

#### 1.1.3.6 Требования к системе подачи и распределения газов

Система подачи и распределения газов предназначена для управления потоками воздуха и топлива, подаваемыми в катодную и анодную полости батарей топливных элементов и должна иметь следующие параметры:

| № | Параметр                                               | Значение                                                       |
|---|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1 | Количество каналов управления потоком газа             | 3                                                              |
| 2 | Диапазон изменения расходов газа:<br>метана<br>воздуха | 0.01 – 0.3 м <sup>3</sup> /час<br>0.1 – 10 м <sup>3</sup> /час |
| 3 | Виды газов                                             | метан, воздух, N <sub>2</sub>                                  |

Регуляторы расходов газов должны иметь возможность управления через интерфейс RS485.

#### 1.1.3.7 Требования к дожигателю топлива

Дожигатель анодного газа предназначен для окисления остаточного водорода, содержащегося в выходном анодном газе твердооксидного топливного элемента, и должен отвечать следующим требованиям:

- тепловая мощность от 0.1 кВт до 1 кВт;
- калорийность газа от 3 МДж/м<sup>3</sup> до 110 МДж/м<sup>3</sup>;
- максимальная допустимая рабочая температура - не менее 900°С;
- габариты не более Ø100×100 мм.

#### 1.1.3.8 Требования к системе преобразования электроэнергии

Система преобразования электроэнергии предназначена для преобразования постоянного тока в переменный и должна отвечать следующим требованиям:

- электрический конвертор должен иметь выходное напряжение 220 В, 50 Гц при изменении входного напряжения в диапазоне от 18 В до 30 В. Максимальная электрическую мощность конвертора - 1 кВт и КПД не менее

95%;

- аккумуляторная батарея должна иметь емкость не менее 100 А·ч и рабочее напряжение не менее 11 В и не более 12 В.

#### 1.1.3.9 Требования к системе автоматизации и контроля

Система автоматизации и контроля предназначена для оптимального управления технологическим оборудованием энергоустановки при запуске, в процессе эксплуатации, при плановой или аварийной остановке.

Основные функции:

- сбор, обработка и отображение в реальном масштабе времени технологической информации по основным и вспомогательным объектам энергоустановки;

- автоматическое управление исполнительными механизмами по заданным алгоритмам, а также по командам оператора;

- технический учет расхода газа, тепло- и электроэнергии;

- ведение архива текущих и аварийных состояний технологического процесса.

Должна быть выполнена на базе программируемого логического контроллера FASTWELL или эквивалента.

Максимальная потребляемая мощность не должна превышать 40 Вт.

Должна включать пакет технологических программ, обеспечивающих безопасную работу стека твердооксидных топливных элементов.

Минимальный набор программ:

- программа включения из холодного состояния;

- программа включения из состояния ожидания (при высокой температуре в теплоизолированном боксе);

- программа управления при непрерывной работе с произвольно изменяющейся электрической и тепловой нагрузкой;

- программа выключения, в том числе аварийного.

#### 1.1.3.10 Требования к блоку сероочистки

Блок сероочистки предназначен для удаления серосодержащих соединений из газообразных углеводородов и должен отвечать следующим требованиям:

- содержание серы на выходе не более 1 ppm;
- максимальное рабочее давление не менее 7 атм;
- материал корпуса – нержавеющая сталь;
- габариты не более  $\text{Ø}100 \times 300$  мм.

#### 1.1.3.11 Требования к воздушному фильтру нулевого сопротивления

Воздушный фильтр нулевого сопротивления предназначен для очистки воздуха и защиты от попадания частиц пыли в катодную полость батареи топливных элементов и должен отвечать следующим требованиям:

- максимально снижать сопротивление прохождению воздуха на впуске без снижения фильтрующей способности;
- срок службы – не менее 1000 часов.

#### 1.1.3.12 Требования к теплоизолированному боксу для размещения стеков твердооксидных топливных элементов

Теплоизолированный бокс предназначен для размещения высокотемпературного оборудования: стеков твердооксидных топливных элементов, системы предварительного разогрева установки, дожигателя топлива, устройства паровой конверсии метана и должен отвечать следующим требованиям:

- внутренние габариты не менее  $250 \times 250 \times 250$  мм<sup>3</sup> и внешние габариты не более  $390 \times 390 \times 390$  мм<sup>3</sup>;
- температура внешней поверхности бокса не должна превышать 55 °С при температуре внутренней поверхности 750 °С;
- тепловые потери через внешнюю поверхность бокса не должны превышать 500 Вт.

### 1.1.3.13 Требования к инжектору газовому

Предназначен для дозированной подачи рабочего газа в конвертор метана, обеспечения циркуляции топлива в твердооксидном топливном элементе.

Требования к инжектору газовому:

- рабочий газ – метан;
- расход рабочего газа от 0.4 до 4 л/мин;
- максимальное отношение расхода подсасываемого газа к расходу рабочего газа – не менее 5;
- максимальная допустимая рабочая температура - не менее 900°С;
- срок службы – не менее 1000 часов;
- габариты не более Ø70x100 мм.

Все измерительные средства, используемые в Стенде должны иметь класс точности не хуже 2.5.

## 1.2 Требования к внешним воздействиям

1.2.1 По стойкости, прочности и устойчивости к внешним воздействующим факторам энергоустановка должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к аппаратуре исполнения УХЛ

1.2.2 Технические и эксплуатационные характеристики энергоустановки должны обеспечиваться в закрытых отапливаемых помещениях при следующих условиях:

- температура окружающей среды от 5 до 40°С;
- относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°С;
- относительная влажность воздуха до 98 % при температуре 25 °С (не более одних суток непрерывно в месяц);
- атмосферное давление от 80 кПа до 107 кПа (от 600 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.);
- отсутствие в помещениях паров агрессивных сред и газов.

## 1.3 Требования по надежности



1.3.1 Ресурс энергоустановки должен быть не менее 10000 ч.

1.3.2 Продолжительность непрерывной работы до технического обслуживания – не менее 4000 часов.

1.3.3 Восстановление энергоустановки производится путем использования ЗИП по составным блокам.

1.4 Требования по транспортабельности

1.4.1 Энергоустановка должна допускать транспортирование в штатной упаковке предприятия-изготовителя всеми видами транспорта на любые расстояния при температуре окружающей среды от -50 до +50 °С.

1.4.2 Сроки транспортирования входят в общий срок хранения энергоустановки и не должны превышать трех месяцев.

1.5 Требования по безопасности

1.5.1 По способу защиты человека от поражения электрическим током энергоустановка должна относиться к классу защиты I согласно ГОСТ 12.2.007.0-75.

1.5.2 Конструкция энергоустановки должна обеспечивать безопасность обслуживающего персонала от теплового воздействия и воздействия электрического напряжения.

1.5.3 Корпус энергоустановки должен быть заземлен в соответствии с требованиями ГОСТ 21130-75.

1.5.4 Применяемые в энергоустановке изделия и материалы должны быть взрывобезопасны, обладать пожаростойкостью и способностью противодействовать накоплению статического электричества.

1.5.5 Пожарная безопасность энергоустановки должна обеспечиваться:

- максимальным использованием негорючих и трудно-горючих материалов и лакокрасочных покрытий;
- выбором соответствующих расстояний между токоведущими частями;
- применением быстродействующего защитного отключения.

## 1.6 Конструктивные требования

1.6.1 Конструкция энергоустановки должна быть выполнена в напольном исполнении.

1.6.2 Габаритные размеры энергоустановки должны быть не более 630 (длина) × 630 (ширина) × 1200 (высота) мм<sup>3</sup>.

1.6.3 Электрическая изоляция токоведущих элементов с напряжением 220 В должна обеспечивать электрическую прочность в условиях эксплуатации, достаточную для предотвращения пробоя.

1.6.4 Тепловой режим энергоустановки должен обеспечиваться при естественном воздушном охлаждении.

1.6.5 Все металлические детали энергоустановки должны иметь антикоррозионные покрытия.

## 2 ТРЕБОВАНИЯ ПО МЕТРОЛОГИЧЕСКОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ

2.1 Для измерения параметров энергоустановки в процессе испытаний должны применяться стандартизованные средства измерения, допущенные к применению.

2.2 Метрологическая экспертиза энергоустановки должна проводиться в соответствии с руководством по эксплуатации.

## 3 ПРОЧИЕ УСЛОВИЯ

3.1 Настоящее техническое задание может изменяться и дополняться при разработке и изготовлении энергоустановки.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет»



Утверждаю

Зав. кафедрой ВЭПТ

\_\_\_\_\_ В.П. Кривобоков

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

**А.А. Соловьев**

Методические указания к выполнению лабораторной работы  
по курсу «Твердоокисные топливные элементы» для студентов V курса,  
обучающихся по магистерским программам «Водородная энергетика» и  
«Пучковые и плазменные технологии»



Томск 2012

## Лабораторная работа № 1.

Изучение процесса нанесения тонкопленочного YSZ электролита методом реактивного магнетронного распыления.

### **Введение.**

Цель работы - ознакомление с процессом реактивного магнетронного осаждения  $ZrO_2:Y_2O_3$  (YSZ) электролита твердооксидных топливных элементов и его характерными особенностями.

Задачи работы - изучить технологический процесс осаждения оксидных покрытий на вакуумной установке Яшма-5. Снять кривую гистерезиса параметров магнетронного разряда от расхода кислорода. Получить образцы покрытий при различных расходах реактивного газа, сравнить скорости их осаждения и найти оптимальный режим осаждения.

### **Общие сведения.**

Для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов) используют реактивное распыление. Используя катоды из металлов и сплавов, можно получать различные сложные соединения, меняя состав и давление реактивного газа, параметры разряда. К сожалению, введение реактивного газа в атмосферу рабочей камеры значительно влияет на процесс магнетронного распыления.

При реактивном распылении образование химических соединений может наблюдаться на трех стадиях процесса.

1. Поскольку в реактивных процессах применяется смесь инертного и активного газов, то на мишень поступает смешанный поток ионов, которые не только участвуют в ее распылении, но и реагируют с ее атомами, что ведет к образованию на ее поверхности соединения.

2. В процессе транспортировки распыленных атомов от мишени к подложке возможен процесс их взаимодействия с частицами плазмы, в том числе и с образованием химических связей.

3. Конденсированные на поверхности подложки атомы за счет своей значительной энергии взаимодействуют между собой и с поверхностными атомами, что ведет к образованию химического соединения.

Зависимость скорости распыления от расхода кислорода в рабочей зоне в общем случае имеет три отчетливо выраженных участка (рис. 1,а).

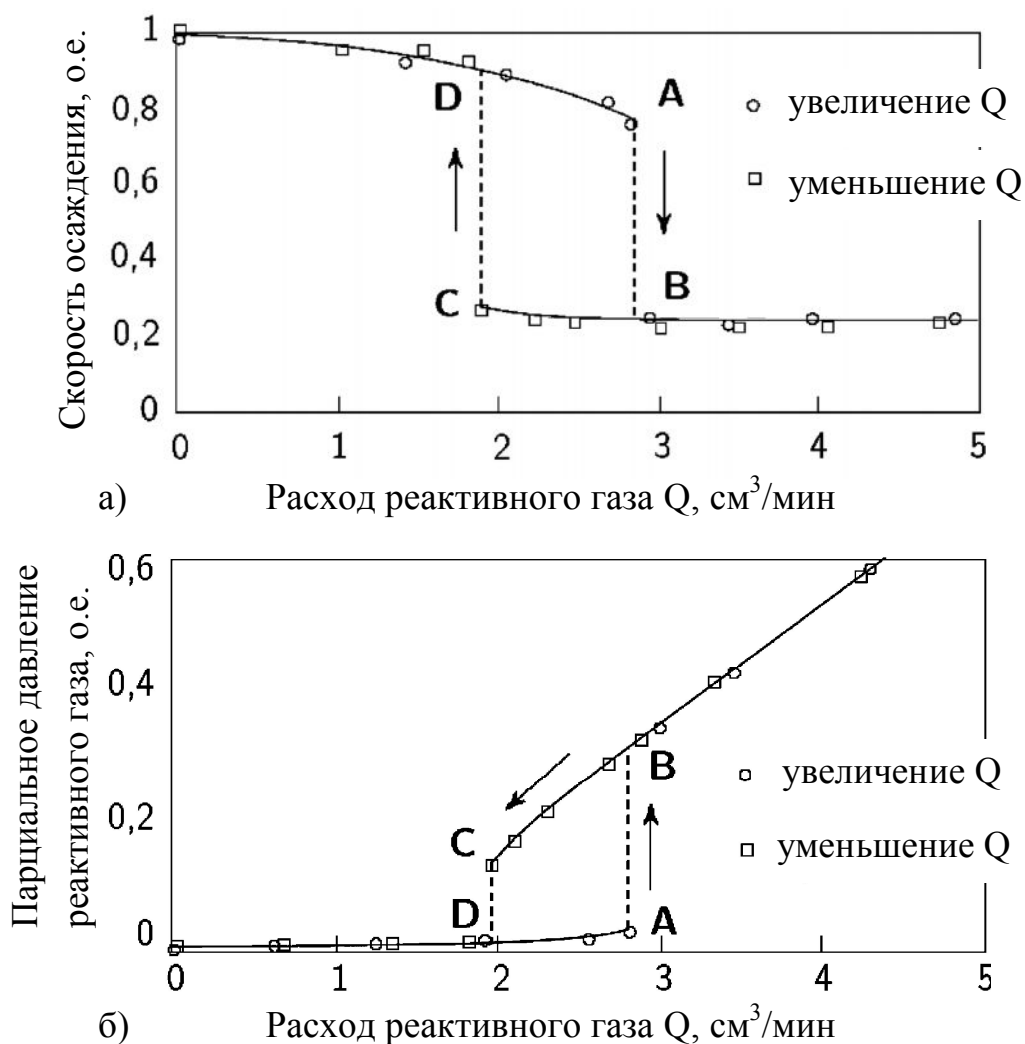


Рис. 1. Кривые гистерезиса при реактивном магнетронном распылении.  
а – зависимость скорости осаждения покрытия от расхода реактивного газа,  
б – зависимость парциального давления реактивного газа от его расхода.

На первом участке при увеличении давления кислорода скорость распыления практически не меняется (до точки А). При расходе кислорода выше критического значения скорость окисления превышает скорость распыления материала катода, и наблюдается резкое падение скорости распыления (участок АВ). Это вызвано тем, что коэффициенты распыления оксидов, как правило, меньше, чем соответствующих металлов, что определяется более высокой энергией связи атомов. Так, у титана энергия связи Ti–Ti составляет 4,9 эВ, а энергия связи Ti–O — 6,8 эВ. У Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — соответственно 3,2 и 19,2 эВ. Другим фактором, замедляющим процесс реактивного распыления, является снижение средней массы ионов (масса аргона — 40 а.е.м., кислорода — 32 а.е.м.).

На третьем участке (после точки В) наблюдается незначительная зависимость скорости нанесения от расхода O<sub>2</sub>, что вызывается распылением оксидной пленки, близкой по своему составу к стехиометричной. Для характеристики реактивного распыления используется так называемый "параметр отравления", определяемый как отношение скоростей поступления кислорода на поверхность и удаления материала. Очевидно, что скорость поступления кислорода на поверхность зависит не только от давления, но и от потока ионов. Скорость удаления материала с поверхности пропорциональна плотности ионов на подложку и коэффициенту распыления, который, собственно говоря, величина переменная, зависящая от поверхностной концентрации кислорода. С повышением "параметра отравления" увеличивается покрытие поверхности оксидной пленкой, и измеренный коэффициент распыления приближается к коэффициенту распыления его оксида.

Во многом аналогичные зависимости наблюдаются при использовании в качестве активной компоненты азота.

При распылении соединения с поверхности мишени в большинстве случаев происходит его фрагментация на атомные составляющие. Перенос материала в виде молекул или многоатомных кластеров возможен только для соединений с высокими энергиями связи. Вероятность взаимодействия распыленных атомов с активными частицами плазмы с образованием химических соединений определяется энергией связи, эффективным сечением взаимодействия, а также конфигурацией процесса, плотностью плазмы и давлением в промежутке "катод-подложка". Для большинства из рассматриваемых процессов эта вероятность взаимодействия относительно мала.

Во многих случаях вероятно протекание химических реакций на поверхности подложки при условии поступления распыленного материала в присутствии активных частиц реактивного газа.

Скорость нанесения и состояние поверхности катода зависят от большого числа параметров реактивного процесса и одновременно сами влияют на них. Формирование соединения на мишени создает условия для образования поверхностного заряда, что оказывает влияние на стабильность и воспроизводимость характеристик разрядной плазмы и существенно снижает эффективность процесса распыления. Изменение скорости нанесения меняет быстроту поглощения пленкой активного газа и парциальное давление в разряде.

Если в процессе реактивного распыления металла поддерживать мощность разряда постоянной, то при увеличении расхода кислорода вначале его парциальное давление в рабочей камере (измеряемое масс-спектрометром) будет оставаться низким (рис. 1,б). Низкое парциальное давление кислорода в камере объясняется тем, что он реагирует с распыленными атомами металла, который работает в данном случае как геттерный насос. Когда расход реактивного газа достигает определенного уровня (точка А на кривой гистерезиса), его парциальное давление резко увеличивается (до точки В). Такое

резкое изменение зависимости связано с «отравлением» поверхности катода. Образующаяся на его поверхности пленка оксида или нитрида обладает более низким коэффициентом распыления, что приводит к резкому снижению скорости распыления катода. В результате уменьшается количество металла реагирующего с реактивным газом и парциальное давление последнего увеличивается. За точкой В увеличение расхода реактивного газа ведет к линейному увеличению парциального давления и этот участок зависимости будет хоть и параллелен, но находится ниже кривой, которая может быть получена при выключенном магнетроне.

Когда расход реактивного газа уменьшится до уровня лежащего ниже точки В, то его парциальное давление не уменьшится незамедлительно до предыдущих низких значений. В действительности парциальное давление будет иметь довольно высокие значения до тех пор, пока с поверхности катода не удалится диэлектрическая пленка в результате распыления (точка С). После этого количество распыленного материала резко увеличится вследствие увеличения коэффициента распыления. Этот материал будет взаимодействовать с реактивным газом и, в результате геттерного эффекта, парциальное давление последнего снизится до точки D. Работать в области между точками А и В крайне затруднительно, поскольку любые отклонения от заданных параметров, например, в результате дугообразования на катоде могут привести к его отравлению.

Поскольку распыленный материал образует соединения с реактивным газом, то его можно рассматривать как внутренний насос, который уменьшает парциальное давление реактивного газа в рабочей камере.

Явление гистерезиса наблюдается, когда скорость откачки ( $S_i$ ) этого внутреннего насоса (которая пропорциональна площади катода и общей площади покрываемой распыленным материалом) становится сопоставима скорости откачки внешнего вакуумного насоса ( $S_e$ ). Для стабильной работы



магнетрона в процессе реактивного распыления необходимо использовать вакуумные насосы с высокой скоростью откачки ( $Se/Si > 10$ ).

В результате явления гистерезиса при одинаковой мощности разряда скорость нанесения может различаться на порядок, а состав пленки значительно изменяться. Наличие гистерезисной взаимосвязи параметров реактивного процесса существенно усложняет контроль происходящих в нем явлений. В то же время, именно область гистерезиса представляет наибольший практический интерес, так как здесь можно совместить большую скорость распыления, присущую чистой мишени, и высокое давление реактивного газа, необходимое для получения стехиометрических пленок.

Для воспроизводимого нанесения пленок необходимо сбалансировать относительные потоки поступления распыленных атомов и атомов реактивного газа. При этом управление процессом может осуществляться как изменением мощности разряда, так и контролем концентрации активной компоненты в зоне разряда. Контроль реактивного газа в зоне разряда может осуществляться управлением расхода газа либо парциального давления при использовании специальных систем газового контроля — оптических систем спектрального контроля или квадрупольных масс-спектрометров.

Уменьшение "отравления" мишени и, как следствие, увеличение стабильности существования разряда может достигаться разделением зон распыления и химического взаимодействия. Для этого магнетронную распылительную систему отделяют от подложки перфорированным экраном для выхода распыленных атомов, а использование схемы с дифференцированной подачей газа: Ag — в зону магнетрона, а реактивного газа — в область подложки, позволяет расширить диапазон режимов воспроизводимого нанесения.

Проблемой для эффективного формирования плотных бездефектных оксидных покрытий является возникновение микродуг на катоде.

Поврежденный участок катода может служить источником для возникновения дополнительного дугообразования, и в результате этот процесс может носить лавинообразный характер. В этой связи часто используется метод импульсного магнетронного распыления, в котором импульсный разряд постоянного тока с частотой 10–250 кГц препятствует образованию дуг и стабилизирует процесс реактивного распыления. При этом катод распыляется в течение длительности импульса, который выбирается меньше времени, необходимого для образования пробоя и развития дуги. При отсутствии отрицательного напряжения скопившийся заряд на поверхности оксидной пленки компенсируется за счет притока электронов из разряда.

Имеются две разновидности импульсного питания магнетронов: униполярное импульсное питание, когда напряжение на мишени изменяется от рабочего напряжения до нуля, и биполярное импульсное распыление, когда напряжение на мишени реверсируется и становится положительным в течение периода отсутствия рабочего отрицательного напряжения. Благодаря высокой подвижности электронов, для предотвращения образования микродуг обычно достаточно положительного импульса длительностью 10–20% от периода. Допустимая частота следования импульсов служит функцией реактивности распыляемого материала. Для нанесения  $TiO_2$  пленок методом импульсного распыления достаточная частота составляет 30 кГц, в то время как для нанесения  $Al_2O_3$  исчезновение микродуг наблюдалось при частоте более 70 кГц. Уровень положительного напряжения не оказывает влияния на вероятность дугообразования, однако увеличение положительного напряжения от 10 до 20% от рабочего приводило к повышению скорости осаждения почти на 50%, что обуславливается улучшением отчистки мишени в течение реверсирования напряжения.

Симметричное биполярное импульсное напряжение применяется в дуальных магнетронных распылительных системах. В этом случае два магнетрона подключаются в противофазе, и в любой момент времени одна мишень является анодом, а вторая — катодом. По окончании рабочего импульса катод свободен от оксидов, а при смене полярности напряжения выступает в роли эффективного анода, что позволяет избежать проблемы исчезновения анода, когда все поверхности в камере покрываются слоем диэлектрика.

Применение импульсного распыления в сочетании с контролем давления реактивного газа дает возможность воспроизводимо наносить плотные оксидные пленки со скоростями, соизмеримыми с процессами формирования металлических слоев. Возможность поддержания на заданном уровне стехиометрических параметров при условии контроля толщины позволяет формировать на подложках большой площади структуры с воспроизводимыми характеристиками.

## **Оборудование**

1. Установка вакуумной плазменно-лучевой обработки «Яшма-5».

## **Описание установки**

Расположение основных компонентов установки вакуумной плазменно-лучевой обработки «Яшма-5» схематично представлено на рис. 1, общий вид установки приведен на рис. 2.

Устройство и назначение основных узлов установки следующее:

1.1. Рабочая камера (1) представляет собой герметизированный объем прямоугольного сечения с внутренними размерами 1000×760×350. В верхней, задней и правой боковой стенке расположены фланцы для установки магнетронной револьверной головки (13), ионного имплантера (11) и патрубков откачной системы. Передняя стенка предназначена для присоединения главного вакуумного затвора (14). На левой стенке, для

выполнения регламентных работ, расположено монтажное отверстие, закрываемое откидной дверцей (9) со смотровым окошком. Основное назначение рабочей камеры осуществление технологического процесса нанесения плазменного покрытия, обрабатываемых деталей, для чего в ней размещается технологическое оборудование и обеспечивается необходимая газовая среда.

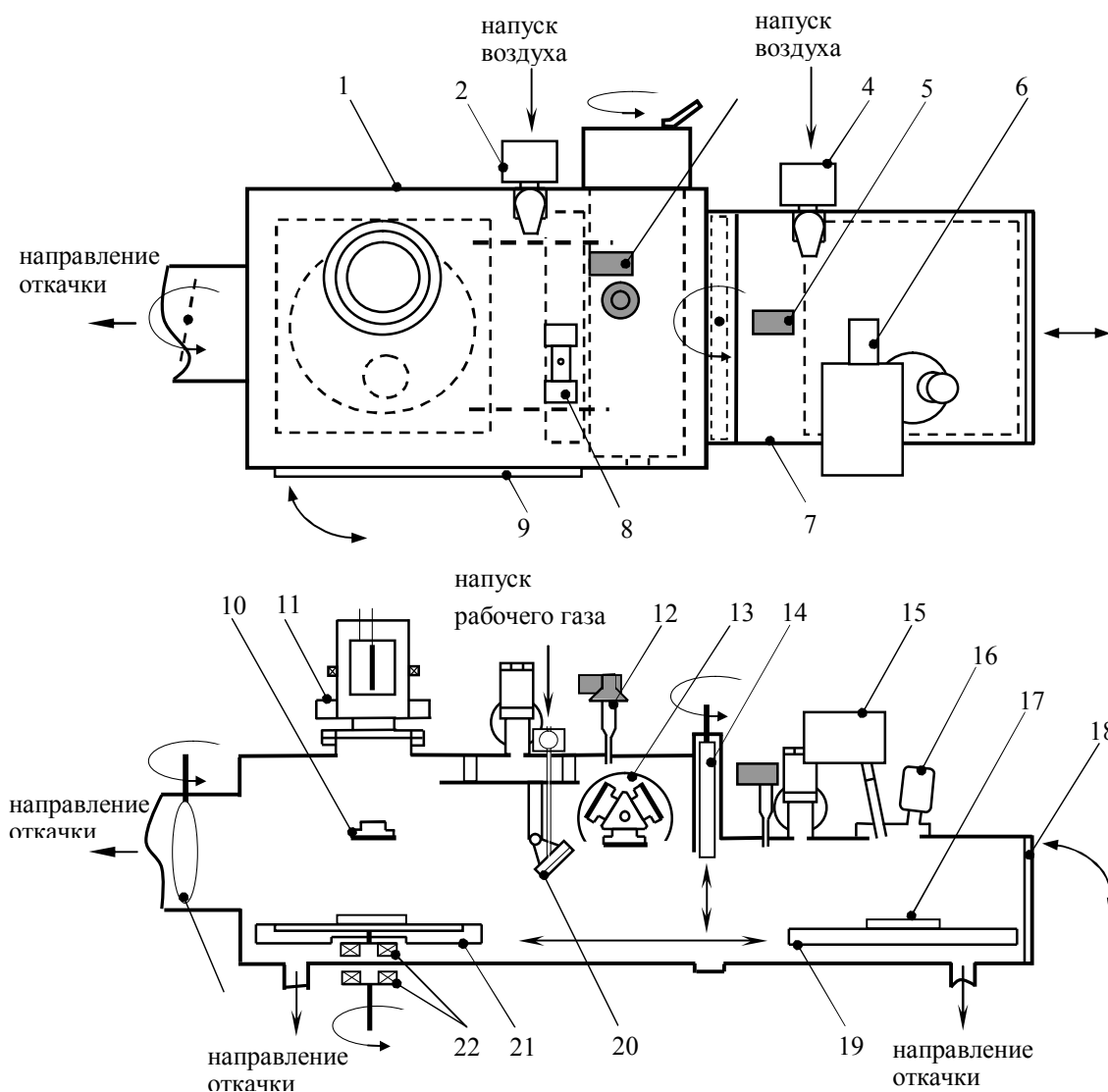


Рис. 1. Схема оборудования рабочей камеры установки «Яшма-5»:

1 - рабочая камера; 2, 4 - клапаны напуска воздуха (VE3, VE4); 3, 5 - термопарные вакуумметры (PT1, PT2); 6 - фотоэлектронный умножитель; 7 - шлюзовая камера; 8 - управляемый натекатель системы напуска газа; 9 - дверь рабочей камеры; 10 - дополнительный магнетрон с круглой мишенью (MS4); 11 - источник высокоэнергетичных ионов (IG1); 12 - ионизационный вакуумметр; 13 - трехгранный позиционируемый магнетронный блок (MS1..3); 14 - высоковакуумный затвор (VT1); 15 - монохроматор; 16 - источник света, 17 - образец; 18 - дверь шлюзовой камеры; 19 - предметный стол в положении загрузки; 20 - источник ионов с замкнутым дрейфом

электронов (IG2); 21 – предметный стол с вращающимся диском; 22 – магнитная муфта; 23 – дроссельная заслонка (VP3).

Примечание: стрелками указаны газовые потоки и направления движения механизмов.

1.2. Шлюз (7) состоит из шлюзовой камеры и загрузочной дверцы. Загрузочный проем шлюза закрывается дверцей (18), которая уплотняется двумя зажимами. Дверца имеет смотровое окно  $\varnothing 100$  мм. Шлюзовая камера имеет прямоугольное сечение и служит для размещения рабочего стола (19) в исходной позиции.

1.3. Затвор вакуумный главный (14) обеспечивает герметизацию рабочей камеры при выполнении загрузочно-разгрузочных работ в шлюзе.

1.4. Протяженный ионный источник (20) предназначен для очистки образцов, расположенных на рабочем столе методом распыления газовыми ионами. Конструктивно он выполнен в виде прямоугольного (700×84×37 мм) магнитного блока, внутрь которого подается рабочий газ (Ar, O<sub>2</sub>). Для повышения эффективности рабочая поверхность ионного источника расположена под углом 45° к рабочему столу.

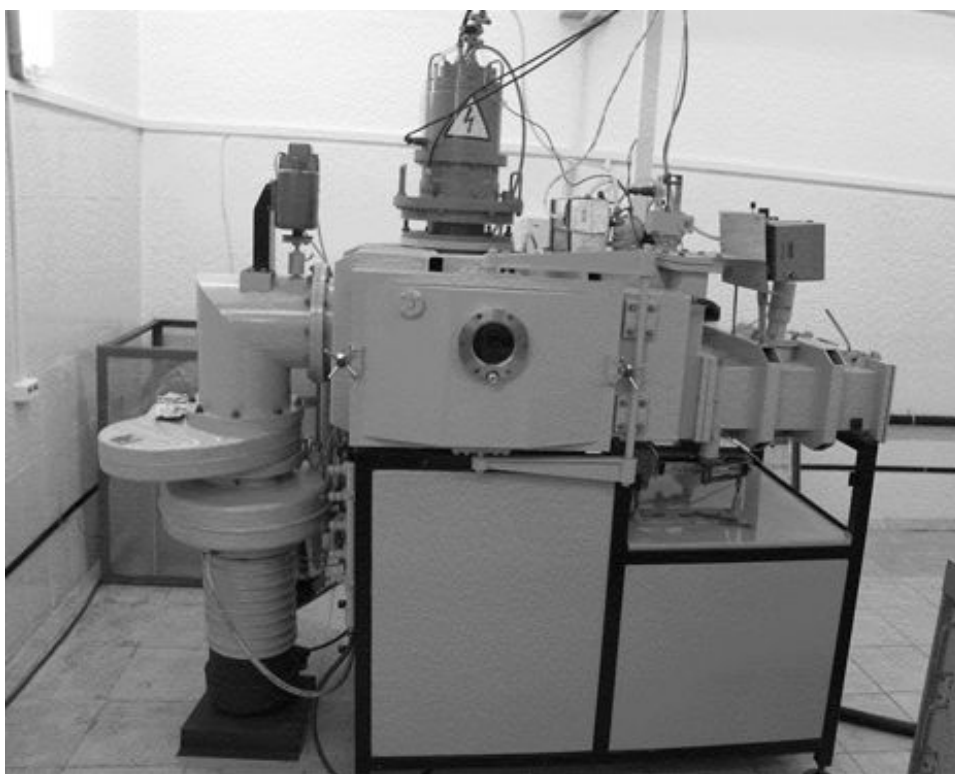


Рис. 2. Установка «Яшма-5».

1.5. Трехгранный магнетронный блок (13) предназначен для напыления равномерных по толщине пленок на всей поверхности рабочего стола. Его конструкция позволяет использовать три магнетрона с катодами из различных материалов, которые поочередно приводятся в рабочее положение без разгерметизации рабочей камеры. Система охлаждения обеспечивает отвод мощности разряда до 5 кВт. Конструктивно головка выполнена в виде трех прямоугольных (700×100×30 мм) магнитных блоков, с установленными по плоскостям катодными пластинами. Магнетроны расположены в цилиндрическом экране, имеющем продольное окно, через которое необходимый магнетрон выводится на рабочую позицию. В торце экрана расположен ввод вращения Вильсоновского типа (для установки катодов в рабочее положение) и посадочный фланец. Рабочая камера имеет посадочный фланец для установки магнетрона в горизонтальном положении.

1.6. Имплантер (11) обеспечивает генерацию ионных пучков большого сечения и может использоваться для имплантации ионов газов в различные материалы и ионно-ассистированного нанесения покрытий.

1.7. Вакуумная система служит для обеспечения необходимого разрежения в вакуумных камерах установки во время технологического процесса. Система собрана по стандартной схеме получения высокого вакуума на базе высоковакуумного паромасленного агрегата АВП 250.

Вакуумная система включает в себя:

|                                                |        |
|------------------------------------------------|--------|
| - агрегат высоковакуумный паромасленный        | 1 шт.; |
| - пластинчато-роторный насос                   | 1 шт.; |
| - магистраль откачки рабочей камеры            | 1 шт.; |
| - магистраль откачки шлюза                     | 1 шт.; |
| - затвор 23ВЭ-250                              | 1 шт.; |
| - угловой откачной патрубков                   | 1 шт.; |
| - клапан вакуумный электромагнитный КВУМ-25    | 1 шт.; |
| - клапан вакуумный электромеханический КЭУн-40 | 2 шт.; |
| - азотная ловушка (заливаемая жидким азотом)   | 1 шт.; |

- дроссельная заслонка 1 шт.

5.8. Система управления (СУ) выполняет функции контроля и управления работой вакуумной системы и технологическими параметрами обработки изделий. Конструктивно СУ и источники питания магнетронов размещены в шкафу и под шлюзовой камерой. В состав СУ входят:

- IBM PC совместимый персональный компьютер;
- программируемый логический контроллер (ПЛК) с блоком питания, расположенные под шлюзом;
- система управления приводом перемещения, расположенная там же;
- плата коммутации и согласования уровней сигналов, закрепленная на правой стороне установки;
- блок управления и питания имплантера;
- главный шкаф СУ, в котором расположены блоки питания ионного источника, магнетронов, насосов, СНА-2, ФЭУ и осветителей, а также источники питания 24В, 12В.

5.9. Система перемещения обрабатываемых деталей включает в себя рабочий стол, привод, концевые выключатели и блок управления. Рабочий стол представляет собой прямоугольную платформу размером 500×500мм. В зависимости от решаемых задач он может использоваться в режиме как поступательного (19), так и вращательного движения (21). Предусмотрен специальный диск (21), которому передаётся вращение с помощью магнитной муфты (22) при остановке стола в крайнем положении. Режим движения задаётся оператором. Конструкция рабочего стола позволяет размещать на нем отдельные или групповые малогабаритные плоские образцы или изделия.

1.10. Система контроля напыления покрытий включает в себя монохроматор МУМ (15), фотоэлектронный умножитель ФЭУ 85 (6), источники света и блоки питания ФЭУ и осветителей. Система позволяет регистрировать как отраженный от поверхности образца луч света, так и прошедший через образец. По амплитуде сигнала, поступившего с ФЭУ,

можно судить о толщине наносимого покрытия.

1.11. Система газообеспечения предназначена для создания в вакуумной камере газовой среды необходимого состава и давления для проведения технологических операций.

Основные компоненты:

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| газовые баллоны          | 2 шт.; |
| двухступенчатый редуктор | 2 шт.; |
| система напуска СНА-2    | 1 шт.  |

1.12. Система охлаждения предназначена для отвода тепла из энергоемкого технологического оборудования (магнетронов и ионного источника) и охлаждения нижней части рабочей камеры.

### **Порядок выполнения работы**

#### **1. Снятие кривой гистерезиса.**

1.1. Включить и вывести на рабочий режим установку согласно п. 7.1 инструкции по эксплуатации (если она не была включена оператором установки заранее). Для этого сделать следующее:

1.1.1. Открыть вентили газовых баллонов, на редукторах установить необходимое давление ( $\sim 0,25..0,3$  МПа).

1.1.2. Включить СНА-2 (оба канала), ВИТ-3.

1.1.3. Открыть главный вентиль подачи воды и убедиться в наличии воды в системе охлаждения паромасленного насоса (под мнемосхемой горит надпись ND на синем фоне).

1.1.4. Начать разгон паромасленного насоса ND командой «ВКЛ.».

1.2 После разгона (на обозначении насоса горит зеленый прямоугольник, отсчет времени остановлен на 50 минутах) при указателе «БЕЗ Ш.» откачать камеры командой «ЗАГР.».

1.3. Когда над таблицей команд загорится сигнал «ГОТОВО», можно начать измерения высоковакуумной лампой ПМИ-51. Для этого на лицевой панели ВИТ-3 перевести тумблер сначала в положение «ТОК ЭМИССИИ»,



который должен быть равен 5 мА, а затем в положение «ИЗМЕРЕНИЕ». Если прибор покажет перегрузку, перевести переключатель шкалы в более грубое измерение, например с положения « $10^{-7}$ » на « $10^{-6}$ » и снять перегрузку соответствующим тумблером.

1.4. После достижения требуемого остаточного вакуума ( $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  А по шкале ВИТ-3) командой «УСТ.» установить инструмент – магнетрон с необходимым материалом катода (сплав ZrY), количество и скорость проходов и положение заслонки = 1.

1.5. Подать воду в магнетрон.

1.6. Чтобы начать процесс распыления, подать команду «ПУСК».

1.7. После открытия V6 подождать достижения остаточного вакуума.

1.8. По соответствующим каналам напустить рабочий газ (аргон), контролируя его давление по шкале ВИТ-3 (установить давление около  $2 \cdot 10^{-6}$  А по шкале ВИТ-3).

1.9. Зажечь разряд в камере, для чего на блоке питания магнетрона БПМ-10

- выкрутить ручки «РУЧНОЙ» и «ТОК» в крайнее левое положение (минимум);
- перевести тумблер включения в положение «ПУСК» (при этом загорится светодиод «ПУСК»);
- постепенно увеличивать прикладываемый к магнетрону ток поворотом ручки «РУЧНОЙ» (тумблер управления также находится в этом положении), если после загорания разряд перейдет в дугу – соответствующим тумблером выключить, а затем включить блок питания БПМ-10 и снова зажечь разряд;
- регулируя ручками «ТОК» или «НАПРЯЖЕНИЕ», установить требуемое значение параметров разряда.

1.10. Затем с помощью СНА-2 подать небольшое количество кислорода в вакуумную камеру. Записать изменившиеся параметры разряда – суммарное давление аргона и кислорода в камере (по шкале ВИТ-3), напряжение и ток магнетронного разряда. Далее постепенно увеличивая

расход кислорода снять зависимость, например,  $U$  разряда от расхода кислорода. При этом  $I$  разряда должен поддерживаться постоянным с помощью источника питания магнетрона. После того как суммарное давление в камере достигнет максимально допустимого значения (которое зависит параметров вакуумной системы) постепенно уменьшать подачу кислорода, регистрируя при этом суммарное давление в камере и параметры разряда. Заполнить таблицу 1.

Табл. 1. Параметры магнетронного разряда при различных расходах кислорода ( $I = \text{const}$ ).

|                                 |          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Расход кислорода, дел.          | $Q_{10}$ | $Q_9$ | $Q_8$ | $Q_7$ | $Q_6$ | $Q_5$ | $Q_4$ | $Q_3$ | $Q_2$ | $Q_1$ |
| Суммарное давление в камере, Па |          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Напряжение разряда, В           |          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

|                                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |          |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Расход кислорода, дел.          | $Q_1$ | $Q_2$ | $Q_3$ | $Q_4$ | $Q_5$ | $Q_6$ | $Q_7$ | $Q_8$ | $Q_9$ | $Q_{10}$ |
| Суммарное давление в камере, Па |       |       |       |       |       |       |       |       |       |          |
| Напряжение разряда, В           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |          |

где  $Q$  – показания на шкале прибора СНА-2.

1.11. После завершения эксперимента погасить разряд, для чего перевести тумблер включения БПМ-10 в положение «СТОП», нажать кнопку «СТОП» (при этом погаснет светодиод «ПУСК»), ручку «РУЧНОЙ» выкрутить в крайнее левое положение (минимум).

1.12. Закрывать каналы подачи рабочего газа.

1.13. Закрывать кран подачи воды в магнетрон.

1.14. Выключить ионизационную часть ВИТ-3, установив соответствующий тумблер в положение «ВКЛ.».

1.15. Напустить атмосферу в шлюз командой «РАЗГ.» (указатель стоит в положении «ШЛЮЗ»), открыть дверь камеры.

1.13. Построить зависимость напряжения разряда от расхода кислорода по данным из таблицы 1.

2. Получение пленок диоксида циркония стабилизированного иттрием методом реактивного магнетронного распыления.

2.1. Подготовить подложку (например, стеклянный образец). Перед напылением подложку протирают батистовой салфеткой, смоченной этиловым спиртом. На поверхность образца маркером наносится линия, которая далее будет необходима для измерения толщины покрытия на микроинтерферометре.

Установить подложку на столе системы перемещения, закрыть дверь шлюза.

2.2. Провести ионно-плазменную очистку образца с помощью ионного источника.

2.2.1. Откачать установку командой «ЗАГР.».

2.2.2. Когда над таблицей команд загорится сигнал «ГОТОВО», можно начать измерения высоковакуумной лампой ПМИ-51. Для этого на лицевой панели ВИТ-3 перевести тумблер сначала в положение «ТОК ЭМИССИИ», который должен быть равен 5 мА, а затем в положение «ИЗМЕРЕНИЕ». Если прибор покажет перегрузку, перевести переключатель шкалы в более грубое измерение, например с положения « $10^{-7}$ » на « $10^{-6}$ » и снять перегрузку соответствующим тумблером.

2.2.3. При наличии требуемого остаточного вакуума (например,  $\leq 1 \cdot 10^{-7}$  А по шкале ВИТ-3) командой «УСТ.» установить инструмент – ионный источник, количество и скорость проходов и положение заслонки = 1.

2.2.4. Подать воду в систему охлаждения ионного источника.

2.2.5. Послать команду «ПУСК».

2.2.6. После открытия V6 подождать достижения остаточного вакуума.

2.2.7. По соответствующему каналу напустить рабочий газ – аргон (нажать кнопку «НАТЕКАТЕЛЬ» на блоке СНА-2, расход газа регулируется ручной «НАПУСК»), контролируя его давление по шкале ВИТ-3.

2.2.8. Включить блок питания ионного источника, выставить параметры разряда, нажать кнопку «START» (более подробно см. руководство по эксплуатации).

2.2.9. Запустить движение стола командой «ПАУЗА».

2.2.10. После заданного количества проходов снять питание с ионного источника, нажав кнопку «STOP» на лицевой панели блока питания ионного источника.

2.2.11. Закрыть канал подачи аргона (отжать кнопку «НАТЕКАТЕЛЬ» на блоке СНА-2).

2.2.12. Из таблицы команд подать команду «СТОП» чтобы закончить цикл ионной очистки.

2.2.13. Закрыть кран подачи воды в ионный источник.

2.3. Нанести пленку YSZ на образец с помощью магнетрона.

2.3.1. При наличии требуемого остаточного вакуума (например,  $8 \cdot 10^{-8}$  А по шкале ВИТ-3) командой «УСТ.» установить инструмент – магнетрон с необходимым материалом катода, количество и скорость проходов и положение заслонки (*I* при напылении в среде инертного газа). Время напыления выбирается таким образом, чтобы обеспечить нанесение металлического покрытия толщиной  $0,5 \div 1$  мкм.

2.25. Подать воду в магнетрон.

2.26. Чтобы начать цикл напыления, подать команду «ПУСК».

2.27. После открытия V6 подождать достижения остаточного вакуума.

2.28. По соответствующим каналам напустить рабочий газ (аргон),

контролируя его давление по шкале ВИТ-3.

2.29. Зажечь разряд в камере, для чего на блоке питания магнетрона БПМ-10

- выкрутить ручки «РУЧНОЙ» и «ТОК» в крайнее левое положение (минимум);
- перевести тумблер включения в положение «ПУСК» (при этом загорится светодиод «ПУСК»);
- постепенно увеличивать прикладываемый к магнетрону ток поворотом ручки «РУЧНОЙ» (тумблер управления также находится в этом положении), если после загорания разряд перейдет в дугу – соответствующим тумблером выключить, а затем включить блок питания БПМ-10 и снова зажечь разряд;
- после стабилизации разряда, перевести тумблер управления в положение «АВТОМАТ»;
- регулируя ручками «ТОК» или «НАПРЯЖЕНИЕ», установить требуемое значение параметров разряда (в положении тумблера управления «АВТОМАТ», параметры разряда заданные этими ручками, поддерживаются автоматически);
- при необходимости скорректировать давление рабочего газа.

2.30. По соответствующим каналам напустить реактивный газ (кислород), контролируя его давление по шкале ВИТ-3. Количество напускаемого газа задается преподавателем.

2.31. Начать осаждения покрытия запуском движения стола командой «ПАУЗА».

2.32. После отработки заданного количества прохода погасить разряд, для чего перевести тумблер включения БПМ-10 в положение «СТОП», нажать кнопку «СТОП» (при этом погаснет светодиод «ПУСК»), перевести тумблер управления в позицию «РУЧНОЙ», ручку «РУЧНОЙ» выкрутить в крайнее левое положение (минимум).

2.33. Закрывать каналы подачи рабочего газа.

2.34. Из таблицы команд подать команду «СТОП», чтобы закончить

цикл магнетронного осаждения.

2.35. Закрывать кран подачи воды в магнетрон.

2.36. Выключить ионизационную часть ВИТ-3, установив соответствующий тумблер в положение «ВКЛ.».

2.36. Напустить атмосферу в шлюз командой «РАЗГ.» (указатель стоит в положении «ШЛЮЗ»), открыть дверь камеры, снять образец со стола.

2.37. Записать параметры процесса осаждения покрытия, заполнив таблицу 2.

Табл. 2. Параметры процесса реактивного магнетронного осаждения покрытия.

| Режим                        | $P_{ост}$ ,<br>Па | $P_{Ar}$ ,<br>Па | $P_{\Sigma}$ ,<br>Па | $U_d$ , В | $I_d$ , А | $L$ ,<br>мм | $t$ ,<br>мин | $d$ ,<br>нм | $v_d$ ,<br>нм/час |
|------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|-----------|-----------|-------------|--------------|-------------|-------------------|
| Ионная<br>очистка            |                   |                  | -                    |           |           |             |              |             |                   |
| Напыление<br>покрытия<br>№ 1 |                   |                  |                      |           |           |             |              |             |                   |
| Напыление<br>покрытия<br>№ 2 |                   |                  |                      |           |           |             |              |             |                   |
| Напыление<br>покрытия<br>№ 3 |                   |                  |                      |           |           |             |              |             |                   |

где  $P_{ост}$  – остаточное давление в камере,

$P_{Ar}$  – рабочее давление в камере в процессе очистки подложки или нанесения покрытия,

$P_{\Sigma}$  - суммарное рабочее давление аргона и кислорода в камере в процессе реактивного нанесения покрытия,

$U_d, I_d$  – разрядные напряжение и ток технологических источников,

$L$  – расстояние от подложки до ионного источника или магнетрона, соответственно,

$t$  – длительность процесса обработки,

$d$  – толщина покрытия,

$v_d$  – скорость нанесения покрытия.

2.4. Повторить пункты 2.1-2.3 и получить еще 2 образца пленки YSZ при различных расходах кислорода.

2.5. Измерить толщину полученных покрытий и определить скорость их роста.

2.6. Исходя из полученной скорости нанесения покрытий в различных режимах и их внешнего вида (цвета, прозрачности) сделать вывод об оптимальном режиме осаждения.

### **Контрольные вопросы.**

1. Для чего применяется реактивное магнетронное осаждения тонких пленок?

2. Какие применения оксидных и покрытий вы знаете?

3. В чем заключаются особенности реактивного магнетронного распыления?

4. Как зависит скорость распыления катода от расхода кислорода?

5. Как зависит парциальное давление реактивного газа от его расхода в процессе магнетронного распыления?

6. В чем причина гистерезиса при увеличении/уменьшении расхода кислорода?

6. В чем причина дугообразования на катоде при реактивном магнетронном осаждении?

7. Какие существуют методы борьбы с дугообразованием на катоде при реактивном магнетронном осаждении?

### **Правила техники безопасности.**

1. Выполнять общие правила техники безопасности для лаборатории “Водородная энергетика”.

2. Не приступать к выполнению работы предварительно не ознакомившись с порядком выполнения работы.

3. Аккуратно обращаться с приборами.

4. Не включать приборы без разрешения преподавателя.

### **Оформление отчета.**

Отчет должен содержать:

1. Введение и цель работы.
2. Таблицу с параметрами магнетронного разряда при различных расходах кислорода (Табл. 1).
3. Таблицу с параметрами процесса реактивного магнетронного осаждения покрытия (Табл. 2).
4. Вывод об оптимальном режиме осаждения пленки YSZ на установке «Яшма – 5».
5. Выводы о проделанной работе.



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

УДК: 544.6.076.2

*СОЛОВЬЕВ А.А., СОЧУГОВ Н.С., РАБОТКИН С.В., ИОНОВ И.В., СИГФУССОН Т.И., КОВАЛЬЧУК А.Н.*

### **ФОРМИРОВАНИЕ NiO/YSZ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Исследован процесс реактивного магнетронного осаждения пленок NiO/ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiO/YSZ) совместным распылением Ni и ZrY катодов. Установлено влияние мощности магнетронов и расхода кислорода на скорость осаждения, микроструктуру и химический состав наносимых пленок. Определены условия осаждения NiO/YSZ пленок, в которых скорость нанесения максимальна, а объемное содержание Ni имеет оптимальное значение (40-50%). Показано, что после восстановления Ni в водороде нанесенные слои имеют пористую структуру, состоящую из гранул нанометрового размера (~50 нм). Для исследования электрокаталитических свойств NiO/YSZ пленок были изготовлены топливные ячейки твердооксидных топливных элементов с несущим YSZ электролитом и LaSrMnO<sub>3</sub> катодом. Показано, что за счет более развитой трехфазной границы «газ-анод-электролит» топливные ячейки с NiO/YSZ анодом, нанесенным методом магнетронного распыления, имеют максимальную плотность мощности в 2 раза большую, чем у топливных ячеек с NiO/YSZ анодом, сформированным методом высокотемпературного спекания.

#### **Введение**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами, напрямую преобразующими химическую энергию топлива в электрическую, благодаря чему их КПД может достигать 70-85 % (с учетом утилизации тепла). Они представляют собой два пористых электрода, разделенных газонепроницаемым электролитом. В процессе работы к одному электроду (аноду) подводят топливо (водород), к другому (катоде) – окислитель (воздух), а на выходе получают электричество и высокопотенциальное тепло [1]. Обычно в ТОТЭ используется диоксид циркония стабилизированный иттрием ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) в качестве электролита, металлокерамика Ni/YSZ и манганит лантана стронция (LSM) в качестве анода и катода, соответственно.

В настоящее время ТОТЭ обычно работают при температуре от 800°C до 1000°C, что ограничивает их применение вследствие проблем с температурной стабильностью материалов из которых они изготовлены. Поэтому снижение рабочей температуры ТОТЭ ниже 800°C позволило бы уменьшить их стоимость, расширить диапазон используемых материалов и повысить долговечность и надежность.

Электрическая мощность, генерируемая топливным элементом, зависит от величины омических, активационных и концентрационных потерь в топливной ячейке. Если омические потери в основном возникают в материале электролита, то активационные и концентрационные потери определяются материалом и структурой электродов. Известно, что каталитическая реакция окисления протекает на трехфазной границе «газ - пористый электрод - твердый электролит». Изготовление пористого анода с развитой трехфазной границей «газ-анод-электролит» позволит значительно улучшить характеристики топливного элемента за счет снижения активационных потерь на аноде [2].

Как материал анода широко используется Ni-YSZ композит (содержание Ni 40-60 об.%) благодаря его разумной цене, хорошей каталитической активности и электропроводности никеля. В настоящее время аноды ТОТЭ изготавливаются методами трафаретной печати, шликерного литья, или напыления смеси порошков NiO и YSZ, с последующим спеканием в воздухе и восстановлением Ni в водороде [3]. В NiO/YSZ пасте или шликере используются крупнозернистые порошки YSZ для того, чтобы сформировать жесткий каркас анода с пористой микроструктурой после отжига. Поэтому размер полученных пор лежит в диапазоне нескольких микрон, что облегчает диффузию в них топливного газа и продуктов реакции. Однако чем крупнее поры, тем меньше площадь трехфазной границы и ниже электрохимическая активность анода.

Для того чтобы увеличить площадь трехфазной границы в топливном элементе и улучшить его характеристики применяют модифицирование пористой микроструктуры анода

наноразмерными частицами. Например, аноды могут изготавливаться пропиткой пористой Ni матрицы керамическими прекурсорами или наноразмерными суспензиями, пропиткой пористой YSZ матрицы прекурсорами металлсодержащих солей с последующим отжигом [4]. Эффективные металлокерамические аноды получают спеканием композитных нанопорошков [5]. Однако если в аноде размер гранул и пор мал, то это может привести уменьшению его газопроницаемости и появлению концентрационных потерь, также серьезно ограничивающих мощность, генерируемую топливным элементом. Поэтому часто используют многослойные аноды с градиентным составом и микроструктурой, в которой один слой (толстый) выполняет несущую функцию и состоит из крупных гранул и пор, а другой (тонкий) состоит из мелких гранул и называется функциональным, так как в нем в основном и протекает электрохимическая реакция окисления водорода [6].

Использование тонкопленочных анодов в различных электрохимических устройствах было опробовано на практике. В работе [7] был исследован тонкий модельный Ni анод с контролируемой трехфазной границей и исследованы его электрохимические характеристики.

В [8] был изготовлен пористый Ni анод методом электронно-лучевого испарения с последующим отжигом. Нанесение тонкой пленки мелкозернистого порошка YSZ на поверхность пористого Ni анода многократно увеличило его эффективность за счет создания дополнительных центров реакции.

Пористые Ni-YSZ пленки были нанесены совместным магнетронным распылением Ni и ZrY катодов с последующим отжигом в воздухе (900°C) и вакууме (800°C) [9]. Пленки состояли из гранул и пор размером несколько десятков нанометров. Вольтамперные характеристики ТОТЭ были измерены в однокамерной конфигурации (анод и катод находятся в одной атмосфере) в смеси CH<sub>4</sub> и воздуха. Максимальная плотность мощности топливной ячейки с тонкопленочным Ni-YSZ анодом составила 0.38 мВт/см<sup>2</sup>, что сравнимо с плотностью мощности, генерируемой в аналогичных условиях топливной ячейкой с анодом, нанесенным трафаретной печатью.

В данной работе для изготовления ТОТЭ были взяты традиционно используемые материалы, а в качестве цели предложено более подробно исследовать метод магнетронного распыления. Главной особенностью этого метода является возможность формирования тонких слоев (толщиной от сотен нанометров до нескольких микрон) любых материалов с требуемой структурой, плотностью и составом, соответствие требованиям массового крупносерийного производства. Нами уже была показана возможность нанесения пленок стабилизированного иттрием оксида циркония на пористые несущие аноды ТОТЭ методом реактивного магнетронного распыления ZrY катода [10]. Плотность мощности, генерируемой топливной ячейкой с электролитом толщиной всего 3-5 мкм, составила 210, 300 и 620 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 650, 700 и 800°C, соответственно.

Данная работа является одним из этапов разработки технологии изготовления тонкопленочных ТОТЭ, в которых все слои нанесены одним методом. Основной ее целью является изучение процесса формирования NiO-YSZ анода методом магнетронного распыления и влияния параметров магнетронного разряда на химический состав и структурные характеристики наносимого покрытия, а также исследование эффективности работы анода в составе топливной ячейки ТОТЭ.

### Экспериментальное оборудование

Пленки NiO-YSZ осаждались методом совместного реактивного магнетронного распыления двух катодов, расположенных под углом 45° к плоскости подложки. Оба катода имели диаметр 75 мм и находились на расстоянии 90 мм от подложкодержателя. На катод из Zr-Y сплава (85 масс.% Zr - 15 масс.% Y) подавалось импульсное питание мощностью 1250 Вт, частотой 100 кГц от источника питания APEL-M-5PDC. Распыление Ni катода (99,995% чистоты) осуществлялось на постоянном токе. При этом мощность разряда варьировалась в диапазоне 300 - 700 Вт для того

чтобы изменять содержание Ni в осажденной пленке. При таких условиях скорость осаждения пленки NiO-YSZ изменялась в пределах 2-12 мкм/ч, что превышает скорость осаждения аналогичных пленок в работах [9,11], где она составляла 0.12-0.25 мкм/ч при использовании ВЧ распыления и 4 мкм/ч при распылении одиночного Ni/Zr/Y катода.

Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $1.2 \cdot 10^{-2}$  Па. В процессе ее вакуумирования подложки нагревали до 500°C резистивным нагревателем. Затем в камеру напускался аргон с расходом 51 мл/мин и катоды магнетронов распылялись в течение 2 - 3 мин для удаления с поверхности окисленного слоя. В процессе нанесения покрытия в рабочую камеру подавался кислород, расход которого мог варьироваться от 3 до 40 мл/мин. Суммарное давление в камере составляло примерно 0.2 Па. Вращение подложкодержателя использовалось для получения пленок с однородным составом и толщиной.

Расход кислорода и мощность Ni магнетрона были основными параметрами, которые изменялись с целью получения NiO/YSZ пленок требуемого состава. Пленки осаждались на подложки из стекла, Si, Mo и YSZ. Последние подложки имели диаметр 20 мм, толщину 250 мкм и использовались для изготовления топливных ячеек с несущим электролитом. Часть полученных покрытий восстанавливалась до Ni/YSZ в течение двух часов в атмосфере водорода при температуре 800°C.

Для проведения сравнительных испытаний были изготовлены три топливные ячейки ТОТЭ с несущим YSZ электролитом и различными анодами. Топливная ячейка 1 имела NiO/YSZ анод толщиной 5 мкм, нанесенный методом магнетронного распыления. Топливная ячейка 2 имела намазной NiO/YSZ анод, который изготавливался путем нанесения анодной пасты (50% NiO и 50% YSZ) производства ESL Electroscience (США) с последующим спеканием при температуре 1350°C. Анод Топливной ячейки 3 был изготовлен путем нанесения Ni пасты (Fuelcellmaterials, США) и ее спекания при рабочей температуре ТОТЭ. Катод топливных ячеек формировался путем нанесения на обратную сторону YSZ подложки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  пасты (Fuelcellmaterials, США) и высушивания ее при температуре 100°C. Испытание топливных ячеек проводилось на устройстве ProboStat™ (NorECs, Норвегия), характеристики которого с методикой исследования описаны в нашей предыдущей работе [12].

Морфология поверхности Ni/YSZ пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7500FA (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS. Химический состав пленок исследовался с использованием спектрометра тлеющего разряда Profiler 2 (давление – 650 Па, мощность разряда – 35 Вт, время распыления - 1 мин.) и энергодисперсионной спектроскопии в РЭМ (ускоряющее напряжение электронного пучка - 15 кВ). Толщина пленок измерялась интерференционным микроскопом МИИ-4.

## Результаты и обсуждение

Перед осаждением NiO/YSZ пленок было исследовано влияние расхода кислорода на эффективность процесса распыления Ni и ZrY катодов. Известно, что скорость осаждения покрытий при реактивном магнетронном распылении сильно зависит от состояния поверхности катода. Данная поверхность может окисляться (отравляться) кислородом, что уменьшает количество распыляемого материала. Поэтому расход кислорода должен точно контролироваться в процессе реактивного распыления для воспроизводимости свойств покрытий. Основная сложность, возникающая при одновременном реактивном распылении различных катодов, заключается в том, что увеличение мощности разряда на одном из них снижает парциальное давление кислорода в камере, а это, в свою очередь, меняет режим распыления другого катода.

На рис. 1 показана зависимость напряжения разряда Ni и ZrY магнетронов от потока кислорода, которая имеет гистерезисный характер. Гистерезисные кривые были получены при постоянном расходе аргона 51 мл/мин и мощности разряда Zr-Y и Ni магнетронов 1250 Вт и 300 Вт, соответственно.

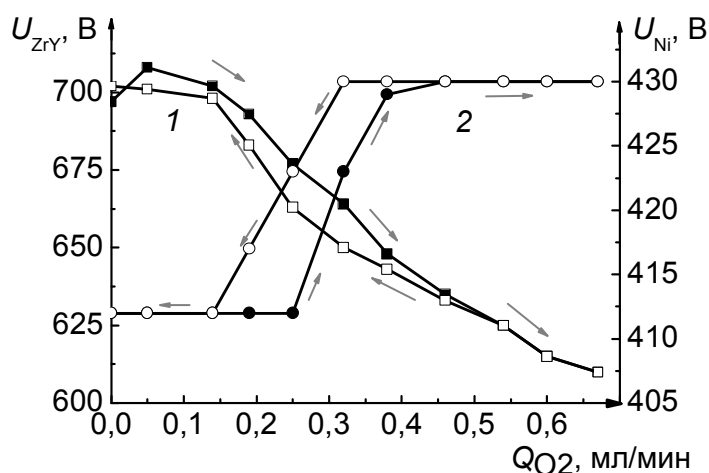


Рис. 1. Изменение напряжения горения разряда Ni и ZrY магнетронов в зависимости от расхода кислорода при постоянной мощности магнетронов 300 и 1250 Вт, соответственно ( $Q_{Ar} = 51$  мл/мин). 1 – ZrY катод, 2 – Ni катод. Стрелками показано повышение и снижение расхода кислорода

При увеличении мощности Ni магнетрона от 300 до 700 Вт характер кривых не изменялся, но увеличивался диапазон изменения напряжения как Zr-Y магнетрона (700-460 В), так и Ni магнетрона (440-500 В). Из кривых гистерезиса можно выделить три режима работы исследуемых магнетронов. При расходе кислорода до  $\sim 9$  мл/мин и свыше 27 мл/мин наблюдаются так называемые «металлический» и «оксидный» режимы работы магнетронов с максимальными и минимальными скоростями осаждения пленки, соответственно. Оптимальным является режим с расходом кислорода от 12 до 24 мл/мин, в котором реализуются наибольшие скорости нанесения стехиометрической пленки NiO/YSZ.

На рис. 2 показаны зависимости скорости осаждения NiO/YSZ пленок от мощности разряда Ni магнетрона при постоянной мощности ZrY магнетрона (1250 Вт) и расходах кислорода 15, 19 и 22 мл/мин. Как следует из графиков, скорость осаждения пленок увеличивается прямо пропорционально мощности Ni магнетрона и обратно пропорционально расходу кислорода.

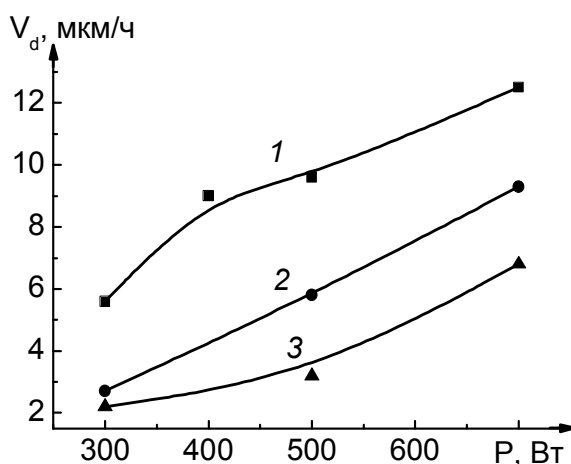


Рис. 2. Скорость осаждения пленок NiO/YSZ в зависимости от мощности Ni магнетрона при постоянной мощности ZrY магнетрона (1250 Вт) и различных расходах кислорода: 1 - 15, 2 - 19, 3 - 22 мл/мин

Увеличение мощности Ni магнетрона сопровождается увеличением содержания Ni в пленке. На рис. 3 представлен элементный анализ пленок NiO/YSZ, проведенный методом спектрометрии тлеющего разряда при послойном распылении их поверхности. Пленки были получены при постоянных расходах газа и мощности ZrY магнетрона (1250 Вт), но различных мощностях Ni магнетрона (140, 200 и 240 Вт). На рис. 3 по оси абсцисс отложено время распыления покрытия, а

по оси ординат – интенсивность сигнала для каждого из химических элементов, составляющих покрытие (иттрий не показан).

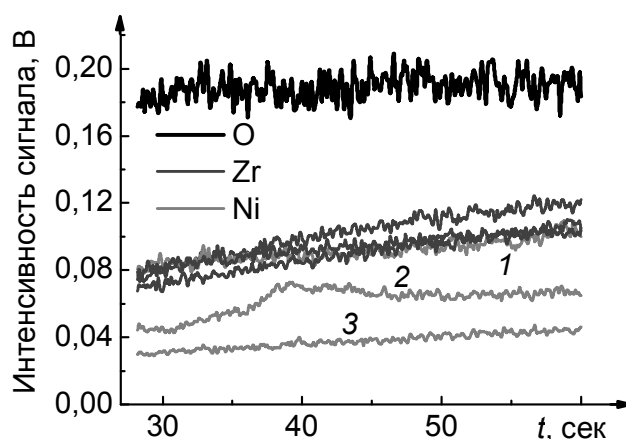


Рис. 3. Результаты элементного анализа пленок NiO/YSZ на спектрометре тлеющего разряда. Пленки получены при постоянной мощности ZrY магнетрона (1250 Вт) и различных мощностях Ni магнетрона: 1 – 240 Вт, 2 – 200 Вт, 3 – 140 Вт (расход Ar - 51 мл/мин, расход O<sub>2</sub> - 15 мл/мин)

Толщина пленок NiO/YSZ равнялась 2 мкм, а глубина лунки, образующейся в результате распыления их поверхности, во всех случаях составляла 0.2 мкм. Из графиков видно, что для всех трех образцов содержание кислорода и циркония в пленках практически не меняется, а содержание никеля растет пропорционально мощности Ni магнетрона. Результаты данного анализа не позволяют судить о количественном содержании Ni в пленках. Тем не менее, они наглядно демонстрируют возможность регулировать химический состав покрытия, изменяя мощность одного из магнетронов.

Реальное содержание элементов в пленках было получено методом рентгеновского энергодисперсионного анализа для образцов 1,3,7 и 9 (Таблица 1).

В таблице объединены данные, отображающие зависимость скорости осаждения NiO/YSZ пленок и их химического состава после восстановления от мощности Ni магнетрона и расхода кислорода в процессе осаждения. Данные микрорентгеноспектрального анализа представлены в виде молярного соотношения элементов и рассчитанной из него объемной доли Ni в покрытии.

Таблица 1.  
Сравнение свойств NiO/YSZ пленок (расход Ar - 51 мл/мин, мощность ZrY магнетрона - 1250 Вт, давление в камере 0.2 Па).

| № образца | Мощность Ni магнетрона, Вт | Расход кислорода, мл/мин | Скорость осаждения, мкм/ч | Содержание элементов в пленке, мол. % |      |      | Объемная доля Ni в пленке, % |
|-----------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------|------|------------------------------|
|           |                            |                          |                           | O                                     | Ni   | Zr+Y |                              |
| 1         | 300                        | 15                       | 5.6                       | 22.9                                  | 56   | 21.1 | 27                           |
| 2         | 300                        | 19                       | 2.7                       | -                                     | -    | -    | -                            |
| 3         | 300                        | 22                       | 2.2                       | 43.5                                  | 19.9 | 36.6 | 7                            |
| 4         | 500                        | 15                       | 9.6                       | -                                     | -    | -    | -                            |
| 5         | 500                        | 19                       | 5.8                       | -                                     | -    | -    | -                            |
| 6         | 500                        | 22                       | 3.2                       | -                                     | -    | -    | -                            |
| 7         | 700                        | 15                       | 12.5                      | 9                                     | 78.9 | 12.1 | 52                           |
| 8         | 700                        | 19                       | 9.3                       | -                                     | -    | -    | -                            |
| 9         | 700                        | 22                       | 6.8                       | 15.9                                  | 71.4 | 12.7 | 42                           |

Из таблицы следует, что объемная доля Ni в пленках определяется, как мощностью Ni магнетрона, так и расходом кислорода. Оптимальным является режим осаждения с мощностью Ni магнетрона 700 Вт и расходом кислорода 15-22 мл/мин в котором нанесенные пленки содержат 40-50 об.% Ni, а их скорость осаждения максимальна и достигает 12.5 мкм/ч. При этом

значительные изменения расхода кислорода не приводят к большим изменениям содержания Ni в пленке, как это происходит при мощности Ni магнетрона 300 Вт (образцы 1 и 3).

Исследование морфологии поверхности пленок на образцах 1, 3, 7, и 9 (Таблица 1), предварительно восстановленных до Ni/YSZ в водороде, было проведено на подложках из Mo фольги с использованием РЭМ. Все пленки имеют сплошную пористую структуру, состоящую из гранул диаметром 50 нм (рис. 4,а). Также на всех образцах наблюдаются крупные гранулы Ni сферической и продолговатой формы размером от 500 нм до 4 мкм, некоторые из которых имеют четко выраженные грани (рис. 4,б).

Формирование пор в Ni/YSZ пленке связано с уменьшением объема, занимаемого Ni при восстановлении NiO водородом. Молярные объемы NiO и Ni, вычисленные из их плотности и молярной/атомной массы, отличаются на 40% и равны 10.96 и 6.587 см<sup>3</sup>/моль, соответственно. Образующиеся при разложении NiO пустоты формируют нанопористую структуру пленки с развитой трехфазной границей и сквозными порами, достаточными для прохождения топлива. При этом можно регулировать пористость Ni-YSZ пленок, в том числе по толщине, изменяя соотношение NiO и YSZ в наносимом покрытии.

Рост зерен чистого кристаллического никеля хорошо изучен. Рост крупных зерен за счет мелких зерен связан с минимизацией свободной энергии поверхности и в основном зависит от размера зерна и температуры. Рост зерна металла обычно происходит в двух режимах. При температурах ниже определенного порога размер зерна достаточно стабилен и увеличивается с температурой постепенно. При температурах выше пороговой наблюдается быстрый рост микрокристаллов. Пороговая температура зависит от температуры плавления и составляет примерно 0.3–0.4  $T_{пл}$  [13]. Стабилизировать размер зерна можно путем введения примесей или растворенных веществ, таких как сера [14] или кремний [15] в металл, которые попадая на границы зерен, задерживают перемещение границ, и рост зерен замедляется.

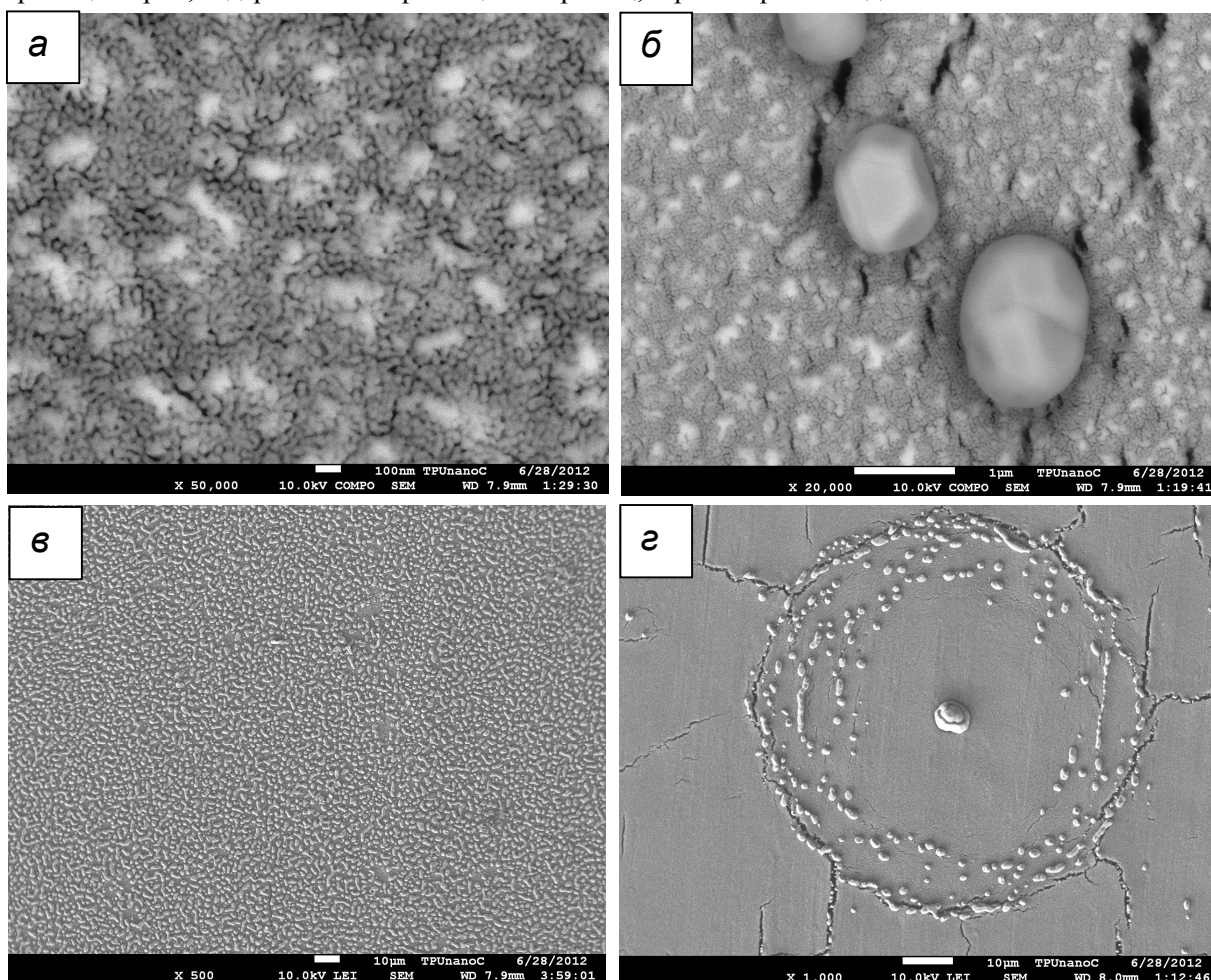


Рис. 4. Поверхность NiO/YSZ пленок на подложках из Mo после восстановления в водороде (2 часа при  $t = 800^{\circ}\text{C}$ ): а,б,г – образец 3 (7 об.% Ni), в – образец 7 (52 об.% Ni). Растровая электронная микроскопия

Наибольший эффект стабилизации наблюдается от добавления зерен керамики в Ni матрицу. Однако если частицы YSZ будут прочно соединены друг с другом, то минимизация свободной поверхности никеля приведет к разрушению керамической матрицы и возникновению Ni агломератов внутри и на поверхности Ni-YSZ пленки. Массивные агломераты Ni наблюдались на поверхности нанокompозитных пленок после их восстановления в работах [16, 17]. Образование Ni агломератов на поверхности никельсодержащих пленок является крайне нежелательным явлением, так как приводит к снижению их проводимости в результате уменьшения содержания никеля в пленке [17]. Для того чтобы подавить укрупнение частиц Ni в тонкой пленке Ni-GDC в [17] было предложено проводить отжиг нанесенных пленок NiO/CGO в воздухе при температуре  $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ . Это повышает стабильность CGO матрицы, которая будет сдерживать агломерацию Ni при его восстановлении. Однако этот метод неприменим в том случае, когда высокие температуры в сочетании с окислительной атмосферой могут отрицательно повлиять на другие компоненты топливной ячейки, например, несущую основу.

Анализ полученных образцов показал, что на поверхности пленки с большим содержанием Ni (52 об.%) содержится большое количество агломератов, равномерно распределенных по поверхности (рис. 4,в). Они представляют собой отдельные гранулы диаметром  $0.5\text{-}2\text{ мкм}$  или цепочки сросшихся гранул длиной до  $7\text{ мкм}$ . На образце 7 Ni-YSZ пленка имеет сплошную структуру без трещин и отслаивания от подложки. Пленка с малым содержанием Ni (7 об.%), наоборот, имеет плохую адгезию к Mo фольге (наблюдается частичное ее отслаивание) и покрыта сеткой трещин. Причем часть трещин имеет, по какой-то причине, форму круга диаметром  $50\text{-}100\text{ мкм}$  (рис. 4,г), а Ni агломераты, как правило, располагаются внутри или вблизи этих трещин.

Принимая во внимание микроструктуру и состав Ni-YSZ пленок важно исследовать их свойства в составе топливной ячейки ТОТЭ. Несмотря на то, что наноразмерная структура Ni-YSZ пленок может увеличить длину трехфазной границы у поверхности электролита, тонкопленочный анод может быть слишком тонким, чтобы обеспечить достаточную электрическую проводимость. Толстая нанопористая Ni-YSZ пленка может иметь высокую электропроводность, но в таком случае возможно возникновение концентрационных потерь вследствие длинного и узкого пути для транспортировки газа. Поэтому на анод Топливной ячейки 1, осажденный методом магнетронного распыления, был нанесен дополнительный слой Ni пасты толщиной примерно  $100\text{ мкм}$ , назначением которого было увеличение электропроводности и пористости анода.

На рис. 5 приведено сравнение вольтамперных и мощностных характеристик Топливных ячеек 1,2 и 3, отличающихся друг от друга составом и методом формирования анода.

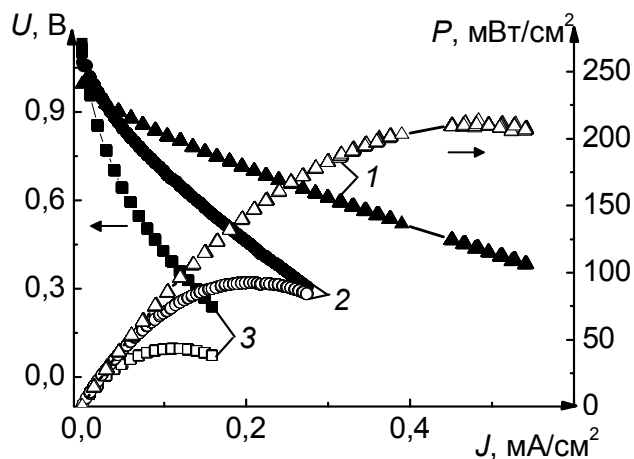


Рис. 5. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек с несущим YSZ электролитом и NiO/YSZ анодом, нанесенным методом магнетронного распыления (1), намазным NiO/YSZ анодом (2) и

намазным Ni анодом (3). Измерения проводились при температуре 800°C, расходе водорода 110 мл/мин и расходе воздуха 300 мл/мин

Из графиков видно, что при температуре 800°C максимальная плотность мощности топливных ячеек 1, 2 и 3 равна 210, 90 и 40 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Таким образом, топливная ячейка с анодом из наноразмерных частиц (рис. 4,а), сформированным методом магнетронного распыления, работает более чем в 2 раза эффективнее, чем ячейка с традиционным анодом, изготавливаемым методом трафаретной печати, из смеси частиц субмикронной толщины, с последующим высокотемпературным спеканием. Это связано не только с увеличением площади трехфазной границы и большей электрокаталитической активностью наноразмерных частиц Ni, но и с уменьшением полного внутреннего сопротивления топливной ячейки, которое в большей степени связано с сопротивлением границы раздела электрод/электролит, а также контактом между анодом и токосъемом. Это подтверждается измерением полного омического сопротивления ячеек методом импедансной спектроскопии. Так для топливных ячеек 1, 2 и 3  $R_{\Omega}$  составило 0.54, 1.1 и 1.46 Ом·см<sup>2</sup> при температуре 800°C. Наименьшая плотность мощности соответствует топливной ячейке с намазным анодом из чистого Ni. Это объясняется прохождением электрохимической реакции только на поверхности электролита, а не по всей толщине анода как это происходит в металлокерамических электродах.

Часто бывает, что измеренное  $R_{\Omega}$  оказывается значительно выше значения, рассчитанного из толщины YSZ электролита [18]. В [19] это объясняется тем, что полное сопротивление топливной ячейки зависит не только от толщины электролита, но и от электрокаталитической активности электродов. Таким образом, эффективность работы твердооксидных топливных элементов может быть существенно улучшена за счет увеличения электрокаталитической активности электродов, что особенно важно для топливных ячеек с тонкопленочным электролитом, у которых исчерпаны возможности по снижению его толщины.

### Заключение

Было показано, что совместное реактивное магнетронное распыление Ni и ZrY мишеней является эффективным способом нанесения NiO-YSZ анодов ТОТЭ со скоростью до 12 мкм/час. Регулируя мощность Ni магнетрона и расход кислорода можно изменять содержание NiO в покрытии и, тем самым, формировать слои с различной пористостью и электропроводностью после восстановления Ni. Показано, что при оптимальных условиях осаждения (расход кислорода 15 мл/мин, соотношении мощностей разряда Ni и ZrY магнетронов 0.7 и 1.25 кВт, соответственно) на подложке формируется NiO-YSZ пленка, которая после восстановления в водороде имеет пористую мелкозернистую структуру с размером пор и гранул около 50 нм и объемным содержанием Ni 52 %. Сравнительные испытания топливных ячеек с несущим YSZ электролитом показали, что при использовании NiO-YSZ анода, нанесенного методом магнетронного распыления, генерируемая плотность мощности (210 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 800°C) может в 2 раза превышать значения, полученные при использовании намазного NiO-YSZ анода, сформированного традиционным методом высокотемпературного спекания. Это объясняется как наноразмерной структурой тонкопленочного анода, так и лучшим его контактом с поверхностью электролита и токосъема.

Разработанный способ формирования Ni-YSZ анодов ТОТЭ планируется в дальнейшем использовать для изготовления топливных ячеек с несущей металлической основой, в которых электроды и электролит будут нанесены в виде тонких слоев методом магнетронного распыления. При этом должны быть проведены дополнительные исследования с целью минимизировать агломерацию Ni при высоких температурах и выяснить ее влияние на стабильность работы топливной ячейки.

Авторы благодарят Э.С. Двиласа за исследование Ni/YSZ пленок на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7500FA (Нано-Центр ТПУ) и Н.С. Пушилину (ТПУ) за исследования



химического состава пленок с использованием спектрометра Profiler 2.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.0845) и при финансовой поддержке гранта № 11.G34.31.0003 (ведущий учёный Т.И. Сигфуссон).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. // М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 264 с.
2. Costamagna P., Costa P., Antonucci V. // *Electrochim. Acta.* – 1998. – V. 43. – P. 375-394.
3. Abe H., Murata K., Fukui T., Moon W.-J., Kaneko K., Naito M. // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 496. – P. 49-52.
4. Gorte R.J., Vohs J.M. // *J. Catal.* – 2003. – V. 216. – P. 477-486.
5. Keech P.G., Trifan D.E., Birss V.I. // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. 645-651.
6. Muller A.C., Herbstritt D., Ivers-Tiffée E. // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 152-153. – P. 537-542.
7. Bieberle A., Meier L.P., Gauckler L.G. // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148. – P. 646-656.
8. Boer B. de, Gonzalez M., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 127. – P. 269-276.
9. Jou Sh., Wu Tz.-H. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 2804-2812.
10. Sochugov N.S., Soloviev A.A., Shipilova A.V., Rotshtain V.P. // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36(9). – P. 5550-5556.
11. Rezugina E., Thomann A.L., Hidalgo H., Brault P., Dolique V., Tessier Y. // *Surface & Coatings Technology.* – 2010. – V. 204. – P. 2376-2380.
12. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Шипилова А.В., Ефимова К.Б., Тумашевская А.Е. // *Электрохимия.* – 2011. – Т. 47(4), С. 524-533.
13. Chauhan M., Mohamed F.A. // *Material Science and Engineering A.* – 2006. – V. 427(1-2). – P. 7-15.
14. Klement U., Erb U., El-Sherik A.M., Aust K.T. // *Material Science and Engineering A.* – 1995. – V. 203. – P. 177-186.
15. Knauth P., Charai A., Gas P. // *Scr. Metall. Mater.* – 1993. – V. 28. – P. 325-330.
16. Noh H.-S., Park J.-S., Son J.-W., Lee H., Lee J.-H., Lee H.-W. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92(12). – P. 3059-3064.
17. Muecke U.P., Graf S., Rhyner U., Gauckler L. J. // *Acta Materialia.* – 2008. – V. 56. – P. 677-687
18. Zhao F., Virkar A.V. // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 141(1). – P. 79-95.
19. Jiang S.P. // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 185. – P. 595-599.