



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 36346

(51) H01M 8/00 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2023/0358.1

(22) 25.05.2023

(45) 18.08.2023, бюл. №33

(72) Скаков Мажын Канапинович; Бакланов Виктор Владимирович; Коянбаев Ерболат Тайтолеуович; Жилкашинова Альмира Михайловна; Кабдрахманова Сана Канатбековна; Ақатан Қыдырмолла; Шаймардан Есбол; Қантай Нұрғамит; Павлов Александр Викторович; Миниязов Арман Жанарбекович; Соколов Игорь Андреевич; Туленбергенов Тимур Рымбекович; Кожухметов Ернат Абилхайырович

(73) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан

(56) RU 2342740 C2, 10.01.2008

US 6183609 B1, 06.02.2001

US 2005181253 A1, 18.08.2005

RU 2401483 C1, 10.10.2010

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО  
ЭЛЕМЕНТА

(57) Изобретение относится к способам создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в том числе для топливного элемента многократного действия, в области возобновляемой водородной и альтернативной энергетики.

Задача предлагаемого технического решения состоит в снижении затрат на изготовление и

повышении долговечности твердооксидного топливного элемента в области возобновляемой водородной и альтернативной энергетики.

Технический результат от использования изобретения состоит в повышении механической прочности керметной композиции электролита и улучшения селективной проницаемости электролита (мембраны) по кислороду, а также упрощается конструкция.

Сущность изобретения заключается в изготовлении твердооксидного топливного элемента в области возобновляемой водородной и альтернативной энергетики, включающем изготовление анода, нанесение керметного электролита, который содержит смесь керамических и электрохимических активных веществ, а также нанесение катодного слоя, отличающийся тем, что анодный слой содержит металлические фазы в пределах от 20 до 40 об.%, на анодный слой с прилегающей стороны к керметному электролиту наносят слой адгезионного композита  $ZrO_2$ - $CaOSiO_2$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ , а на катодный слой с прилегающей стороны к керметному электролиту наносят слой того же адгезионного композита, при этом, керметный электролит содержит керамический композитный материал –  $nano-MnO$  (0,5-3%),  $ZrO_2$  (89-92%),  $Y_2O_3$  (7-9%) для улучшения селективной проницаемости мембран по кислороду.

(19) KZ (13) B (11) 36346

Изобретение относится к способам создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в том числе для многократного действия, в области возобновляемой водородной и альтернативной энергетики.

Рабочие характеристики топливных элементов во многом определяются параметрами их составных частей.

Известен способ сборки мембранно-электродного блока топливного элемента на основе мембраны из полимера (в том числе класса полибензимидазолов), допированной кислотой (в том числе фосфорной) до степеней не менее 200 мол.%. Получение такой мембраны раскрыто в WO 96/13872. Однако для достижения высоких разрядных характеристик топливного элемента на основе подобных мембран требуются высокие значения протонной проводимости (до 0.1 См/см), которые достигаются лишь при высоких степенях допирования мембран. При таких степенях допирования механические характеристики мембраны существенно деградируют в сравнении с недопированной пленкой того же полимера. Это осложняет процесс сборки мембранно-электродного блока. Другим недостатком известного способа является сложность технологии получения мембранно-электродного блока, за счет многостадийности процесса подготовки мембран для сборки: сначала мембрана должна быть отлита из раствора в органическом растворителе с последующим полным его уходом, затем допирована в кислоте (например, фосфорной).

Известны также способы изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов методами раздельного [см. Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O. // ECST. 2013. V. 57. P. 917] и совместного спекания электродов [см. Бурмистров И.Н., Агарков Д. А., Цыбров Ф. М., Бредихин С. И. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 749. Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tsybrov F.M., Bredikhin S. I. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 669.]. При совместном спекании электродов высокотемпературный отжиг проводился при температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода, – 1170 °С. В результате были изготовлены плоские МЭБ с многослойными катодным и анодным электродами. Электрохимические исследования показали, что плотность снимаемой мощности при рабочей температуре 850 °С и напряжении на элементе 0.7 В составляет 225 мВт/см<sup>2</sup> при использовании воздушной окислительной смеси и топлива, состоящего из азота и водорода с равными парциальными давлениями. При этом указанные характеристики элемента нестабильны на временах порядка нескольких суток.

Известен способ формирования трубчатой ТОТЭ, созданный в результате решения проблем с герметизацией, связанных с пакетными батареями планарных топливных элементов (см. G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, август 2002). Типичный трубчатый ТОТЭ содержит

керамическую мембрану с проводимостью по ионам кислорода, на которую нанесены воздушный электрод (то есть катод) и топливный электрод (то есть анод). Как правило, при формировании указанных выше конструкций следуют нескольким типам конфигураций. Одна из них, с несущим электролитом, при которой плотный электролит используют в качестве подложки, на которую наносят анод и катод, на каждую сторону данного слоя (см. патент США № 5273837, выданный Aitken et al.; и патент США № 6428920, выданный Badding et al.). Для получения высокой эффективности и/или более низкой рабочей температуры слой электролита в ТОТЭ с несущим электролитом должен быть плотным, газонепроницаемым и тонким.

Наиболее близким аналогом является (см. пат. № RU2342740C2, кл. H01M 8/00, оп.10.01.2008 г.). Согласно изобретению, предложено изделие в виде нового ТОТЭ и способы его изготовления. Конструктивные признаки и способы включают в себя изготовление анода; нанесение керметного электролита, который содержит смесь керамических и электрохимически активных веществ, и нанесение катодного слоя. Керметный электролит, содержащий небольшое количество переходного металла, уменьшает несогласованность теплового расширения с анодом и делает возможным структуру с постепенным изменением содержания электрохимически активных веществ по структуре анод/электролит. ТОТЭ, характеризующийся ограниченной несогласованностью коэффициентов теплового расширения, содержащий анодный слой кермета с содержанием металлической фазы в пределах от примерно 30 до 80 об.%; по меньшей мере один катодный слой; и слой электролита с содержанием металла в пределах от примерно 0,1 об.% до примерно 15 об.%, расположенный между упомянутым анодным слоем и упомянутым катодным слоем и содержащий подслои, смежный с упомянутым катодным слоем, и подслои, смежный с упомянутым анодным слоем, причем упомянутый подслои, смежный с упомянутым анодным слоем, содержит пористый восстановленный металл или элементарный металл, а упомянутый подслои, смежный с упомянутым катодным слоем, содержит металл в окисленном состоянии. ТОТЭ имеет композитную структуру, в которой упомянутый анодный слой представляет собой внутренний слой, а упомянутый катодный слой представляет собой наружный слой. ТОТЭ содержит электролитный кермет, выбранный из группы, состоящей из стабилизированного оксида циркония, легированного оксида церия и их смеси, и металлическую фазу, содержащую по меньшей мере один металл, выбранный из группы переходных металлов.

Недостаток прототипа состоит в недолговечности ТОТЭ и высоких затратах на его изготовление.

Задача предлагаемого технического решения состоит в снижении затрат на изготовление и повышении долговечности ТОТЭ в области

возобновляемой водородной и альтернативной энергетики.

Технический результат от использования изобретения состоит в повышении механической прочности керметной композиции электролита и улучшения селективной проницаемости электролита (мембраны) по кислороду, а также упрощается конструкция.

На фиг.1 показана микроструктура поверхности керметного композитного материала электролита (мембраны), полученного заявляемым способом. На фиг.2 продемонстрирована морфология поверхности бокового среза композитной структуры анод-электролит (мембрана)-катод. На фиг.3 показаны полученные разрядные характеристики 1-го мембранно-электродного блока ТОТЭ номинальным

напряжением 1.2 В, номинальной электрической емкости 600 мА·ч. Разрядные характеристики МЭБ номинальным напряжением 1.2 В и номинальной электрической емкости  $C = 600$  мА·ч, характеризующие последовательные процессы его предварительного заряда стабильным источником тока не более 80 мА до напряжения 1.3 В и разряда через устройство до уровня  $V_1 = 0.8$  В разрядным током около 0.3 С (~200 мА). Последовательные процессы заряда и разряда исследуют его электрическую емкость. Нумерация кривых на графике соответствует последовательности заряда и разряда элемента. В таб. 1 представлены данные механической прочности и микротвердости керметной мембраны.

Таблица 1

Данные механической прочности и микротвердости керметной мембраны

Наименование и усредненный состав образца	Механическая прочность, МПа	Микротвердость (HV), ГПа
Керметный электролит (мембрана): нано-MnO (1,5-2%), ZrO <sub>2</sub> (90-91%), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7-8%)	385	26
Керметный электролит (мембрана): наноMnO (2-2,5%), ZrO <sub>2</sub> (91-92%), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7-7,5%)	372	21
Керметный электролит (мембрана): наноMnO (0,5-1%), ZrO <sub>2</sub> (91,5-92%), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7,58%)	330	20
Керметный электролит (мембрана): нано-MnO (1-2%), ZrO <sub>2</sub> (90-91,5%), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8-9%)	370	19
Керметный электролит (мембрана): наноMnO (2-3%), ZrO <sub>2</sub> (89-90%), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (78,5%)	360	19

Сущность изобретения заключается в следующем. Предложен способ изготовления ТОТЭ для возобновляемой водородной и альтернативной энергетики, включающий изготовление анода, нанесение керметного электролита, который содержит смесь керамических и электрохимических активных веществ, нанесение катодного слоя, отличающийся тем, что анодный слой содержит металлические фазы в пределах от 20 до 40 об.%, на анодный слой с прилегающей стороны к керметному электролиту наносят слой адгезионного композита ZrO<sub>2</sub>-CaOSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на катодный слой с прилегающей стороны к керметному электролиту также наносят слой того же адгезионного композита, при этом, керметный электролит содержит керамический композитный материал – нано-MnO (0,5-3%), ZrO<sub>2</sub> (89-92%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7-9%) для улучшения селективной проницаемости мембран по кислороду.

Способ осуществляют следующим образом. Твердый электролит, получают методом искроплазменного спекания с предварительным прессованием и одновременной ультразвуковой обработкой. Спекание заготовок образцов керамики SiC производят на установке искроплазменного

спекания CY-SPS-T20 под давлением до 20 т и 2000°C, время выдержки 7-15 мин.

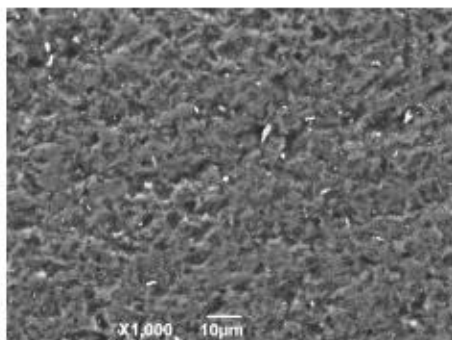
Толщина электролита после механической обработки варьировалась от 900 до 1300 мкм. Максимальная ионная проводимость наблюдалась для состава 9 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0032 См/см при 400°C. Доля электронной проводимости более 1,4%. Для склеивания слоев использовали герметик системы ZrO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокими адгезионными свойствами по отношению к герметизируемым поверхностям. Использовался материал токосъема сталь 12X17 с покрытием оксидного материала ZnO с высоким уровнем проводимости и способного поглощать Cr, мигрирующий из стали, который обеспечивал равномерный токосъем с поверхностей электродов и электрический контакт.

Заявляемый способ позволяет получить мембранно-электродный блок (МЭБ) для ТОТЭ для развития возобновляемой водородной и альтернативной энергетики. Основными конструктивными составляющими ТОТЭ в общем случае являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый электролит.

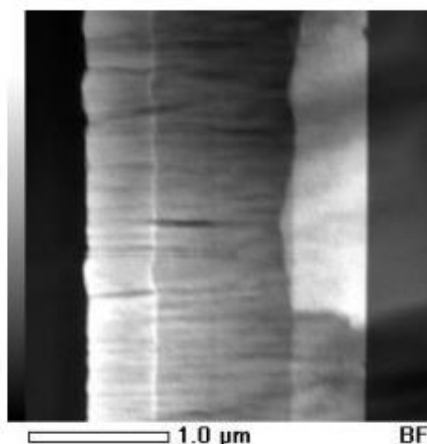
**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Предложен способ изготовления твердооксидного топливного элемента, включающий изготовление анода, нанесение керметного электролита, который содержит смесь керамических и электрохимических активных веществ, нанесение катодного слоя, *отличающийся* тем, что анодный слой содержит металлические фазы в пределах от 20 до 40 об.%, на анодный слой с прилегающей стороны к

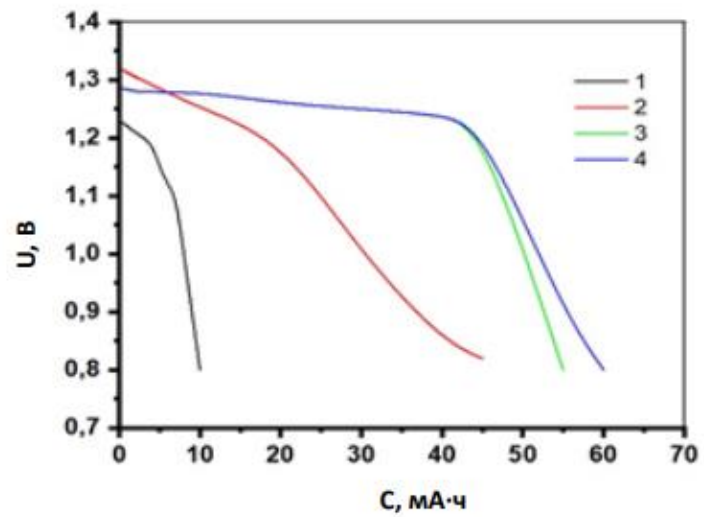
керметному электролиту наносят слой адгезионного композита  $ZrO_2-CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ , а на катодный слой с прилегающей стороны к керметному электролиту наносят слой того же адгезионного композита, при этом, керметный электролит содержит керамический композитный материал –  $nano-MnO$  (0,5-3%),  $ZrO_2$  (89-92%),  $Y_2O_3$  (7-9%) для улучшения селективной проницаемости мембран по кислороду.



Фигура I. – Микроструктура поверхности керметного композитного материала электролита



Фигура II. – Морфология поверхности бокового среза композитной структуры анод-электролит (мембрана)-катод



Фигура III. – Разрядные характеристики мембранно-электродного блока ТОТЭ с номинальной электрической емкостью 600 мА·час