



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **U** (11) **8667**  
(51) **H01M 8/10** (2016.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2023/0800.2

(22) 28.07.2023

(45) 24.11.2023, бюл. №47

(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; Мухамедова Нурия Мейрамкановна

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

(56) RU 196 629 U1, 10.03.2020

(54) **МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК**

(57) Полезная модель относится к области, возобновляемой водородной и альтернативной энергетики, а именно к изготовлению мембранно-электродного блока твердооксидных топливных элементов (МЭБ ТОТЭ). Задача предлагаемого

технического решения состоит в обеспечении эффективного съема тока с электродов МЭБ ТОТЭ и обеспечении низкого контактного сопротивления на границе «МЭБ ТОТЭ - токовый коллектор».

Технический результат от применения полезной модели состоит в повышении плотности получаемой мощности единичного МЭБ, изготавливаемого из проводящего материала и плотного прилегания поверхности электродов к контактным областям керамического токового коллектора для создания эффективного электрического контакта на всей поверхности электродов.

Сущность полезной модели заключается в следующем. МЭБ ТОТЭ, включающий мембрану твердого электролита, катодный электрод и анодный электрод, отличающийся тем, что на внутренние поверхности электродов со стороны твердого электролита и на твердый электролит с обеих сторон нанесены контактные электропроводящие слои, с последующей совместной термообработкой при температуре до 400°C и одновременным прессованием, при этом, общая толщина мембранно-электродного блока составляет от 0,85 мм – 0,90 мм.

(19) KZ (13) U (11) 8667

Полезная модель относится к области, возобновляемой водородной и альтернативной энергетики, а именно к изготовлению мембранно-электродного блока твердооксидных топливных элементов (МЭБ ТОТЭ).

Известен способ изготовления ТОТЭ (US 20050221163 A1, опубл. 06.10.2005), в котором авторами предложено использовать в качестве механического несущего компонента высокопористую металлическую никелевую пену с открытыми порами. Недостатком данного изобретения является несогласованность коэффициентов термического расширения металлической основы и керамических слоев мембранно-электродного блока, что может являться причиной нарушения целостности элемента. Кроме того, общеизвестно, что Ni активно катализирует реакцию диспропорционирования углеводородного топлива, продуктом которой является трудноудаляемая сажа. Зауглероживание поверхности приводит к моментальной деградации свойств устройства. Таким образом, ТОТЭ, изготовленный данным способом, не может напрямую использовать углеводороды в качестве топлива.

Известно полезная модель (RU 2518061 C2, опубл. 27.08.2011), где предложен вариант ТОТЭ с внутренним риформингом, согласно которому каталитический слой выполнен в виде дополнительного наружного слоя по всей длине анода на инертной матрице со стороны подвода топлива. Толщина этого слоя до 50 мкм, что не позволяет реализовать поддерживающую функцию. Таким образом, недостаток данного варианта ТОТЭ является использование анод поддерживающей конструкции с присущим ей увеличением вклада поляризационных и омических потерь в общее сопротивление элемента. Кроме того, для реализации подвода топлива к элементу такой конструкции требуется использование внешних газоподводов, что несет за собой проблему герметизации их контакта с ТОТЭ и отсутствия согласованности с материалами МЭБ.

Известны также способы изготовления МЭБ ТОТЭ методами раздельного (см. Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepchatov 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). При совместном спекании электродов высокотемпературный отжиг проводился при температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода, – 1170°C. В результате были изготовлены плоские МЭБ с многослойными катодным и анодным электродами. Электрохимические исследования показали, что плотность снимаемой мощности при рабочей температуре 850°C 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 временном порядке в несколько суток.

Известен способ изготовления МЭБ ТОТЭ (Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Забродский А.Г. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2 (46). С. 60–65). Согласно данной работе, изготавливался каркас МЭБ, который представлял собой трехслойную кремниевую структуру с переменной пористостью. Макропористые наружные слои играли роль электродов и обеспечивали газоподвод, а внутренний мезопористый слой с высоким сопротивлением для электронов создавал электроизоляцию между анодом и катодом, а также мог служить для формирования ионообменной мембраны. Трехслойная структура формировалась на пластине монокристаллического кремния последовательно: макропористый, мезопористый, макропористый слои, а для вскрытия пор слой монокристаллического кремния удалялся с пластины шлифованием или травлением в щелочном растворе. Однако, создание данного МЭБ сопровождается сложностью технологического процесса глубокого анодного травления кремния и получения структур со сквозными каналами на кремниевых пластинах стандартной толщины (300 – 500 мкм).

Известен патент № RU2342740C2, опубл. 10.01.2008 г., в котором 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 ~30 об.% до ~80 об.% и слой электролита с содержанием металла в пределах от ~0,1 об.% до ~15 об.%. Слой электролита, расположенный между анодным и катодным слоями, имеет подслои смежный с анодным слоем, содержащий пористый восстановленный металл или элементарный металл, а подслои, смежный с катодным слоем, содержит металл в окисленном состоянии. ТОТЭ имеет композитную структуру, в которой анодный слой представляет собой внутренний слой, а катодный слой представляет собой наружный слой. ТОТЭ содержит электролитный кермет, состоящий 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 изобретения состоит в

недолговечности ТОТЭ и высоких затратах на его изготовление.

Известно несколько способов обеспечения эффективного съема тока с электродов планарных ТОТЭ, в частности, в патенте KR 101226489 В1 от 09.05.2011 г. предлагается использовать дополнительный гибкий и сжимаемый буферный элемент, за счет чего компенсируется разнотолщинность и неравномерность изгиба топливного элемента и детали токового коллектора и обеспечивается надежный контакт на границе «МЭБ ТОТЭ - токовый коллектор». Необходимость использования дополнительного элемента усложняет процесс изготовления сборки ТОТЭ и увеличивает ее стоимость. Кроме того, в патенте не конкретизируется фазовый состав предлагаемого буферного элемента, что, потенциально, подразумевает внесение дополнительных материалов, отличных от материалов, используемых при изготовлении МЭБ ТОТЭ и деталей токовых коллекторов, что может приводить к снижению стабильности эксплуатационных характеристик сборки МЭБ ТОТЭ.

Известен патент RU 2568815, опубл. 20.11.2015 г., где для создания надежного контакта на границе «МЭБ ТОТЭ - токовый коллектор» предлагается использовать контактные пасты на основе электродных материалов: катодного материала  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) – для катодного электрода; керметного материала состава 60 вес.% NiO+40 вес.%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  - для анодного электрода. Важной особенностью является возможность формирования проводящего контакта при температурах 700-850°C за счет использования наноразмерных механически активированных исходных порошков. Недостаток состоит в том, что такой подход повышает риск отрицательного влияния на стабильность характеристик ТОТЭ.

Известен МЭБ ТОТЭ, описанный в патенте № US 8449702 В2 от 28.05.2013 г. В патенте приводится конструкция МЭБ ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. Основой такого элемента является анионпроводящая мембрана, несущая основные механические нагрузки при изготовлении и работе МЭБ. На нее последовательно наносят подслои многослойных анода и катода, формирование которых происходит во время совместной высокотемпературной обработки. Для обеспечения эффективного съема тока с поверхности электродов такого МЭБ необходимо применять дополнительные процедуры и детали.

Наиболее близким аналогом является патент на полезную модель (RU 196 629 U1, кл. H01M 8/10, опуб. 10.03.2020, бюл. № 7), согласно патенту, МЭБ ТОТЭ содержит мембрану твердого электролита, катодный электрод и анодный электрод. На поверхностях электродов нанесены дополнительные контактные слои, обеспечивающие за счет спекания формирование электрического контакта на границе «МЭБ ТОТЭ-токовый коллектор» во время первичного запуска сборки ТОТЭ. Недостаток прототипа состоит в увеличении риска

отрицательного влияния на стабильность характеристик МЭБ ТОТЭ.

Задача предлагаемого технического решения состоит в обеспечении эффективного съема тока с электродов МЭБ ТОТЭ и обеспечении низкого контактного сопротивления на границе «МЭБ ТОТЭ-токовый коллектор».

Технический результат от использования решения состоит в повышении плотности получаемой мощности единичного МЭБ, изготавливаемого из проводящего материала и плотного прилегания поверхности электродов к контактным областям керамического токового коллектора для создания эффективного электрического контакта на всей поверхности электродов.

Сущность полезной модели заключается в следующем. МЭБ ТОТЭ, включающий мембрану твердого электролита, катодный электрод и анодный электрод, отличающийся тем, что на внутренние поверхности электродов со стороны твердого электролита и на твердый электролит с обеих сторон нанесены контактные электропроводящие слои, с последующей совместной термообработкой при температуре до 400°C и одновременным прессованием, при этом, общая толщина мембранно-электродного блока составляет от 0,85 мм до 0,90 мм.

На фиг.1 показаны разрядные характеристики полученной МЭБ номинальным напряжением 1,2 В и номинальной электрической емкостью  $C = 700$  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  $V1 = 0,8$  В разрядным током около 0,3 С (~200 мА). Последовательные процессы заряда и разряда одно и того же образца МЭБ показывают его электрическую емкость. Нумерация кривых на графике соответствует последовательности заряда и разряда МЭБ. Выявлено, что последовательные процессы заряда и разряда МЭБ частично на 20% восстанавливают его электрическую емкость.

На фиг.2 показаны результаты вольтамперной характеристики (ВАХ) и мощности МЭБ (воздух и смесь  $\text{H}_2/\text{N}_2$  50/50 в качестве топлива, при 550°C). Напряжение открытой цепи – 1 В, это говорит о достаточной газовой плотности и проводимости. Плотность мощности при рабочем напряжении 0,75 В превышает значение 300 мВт/см<sup>2</sup>, это свидетельствует о низком уровне внутреннего сопротивления МЭБ.

Способ осуществляют следующим образом. Изготавливают анод  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и катод  $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{MnO}_3$  с помощью синтеза акриламид (ААм)-нитратным способом, и изготавливают керамическую композитную мембрану состава нано- $\text{MnO}$  (2,8% – 3%), микро- $\text{ZrO}_2$  (89% – 90%), нано- $\text{Y}_2\text{O}_3$  (8,5%-9%) путем жидкофазного спекания, при этом, толщину мембраны варьируют в пределах 0,7 – 0,8 мм, далее осуществляют совместное спекание электродов с мембраной под давлением при температуре до 400°C. Для обеспечения эффективного съема тока с электродов и

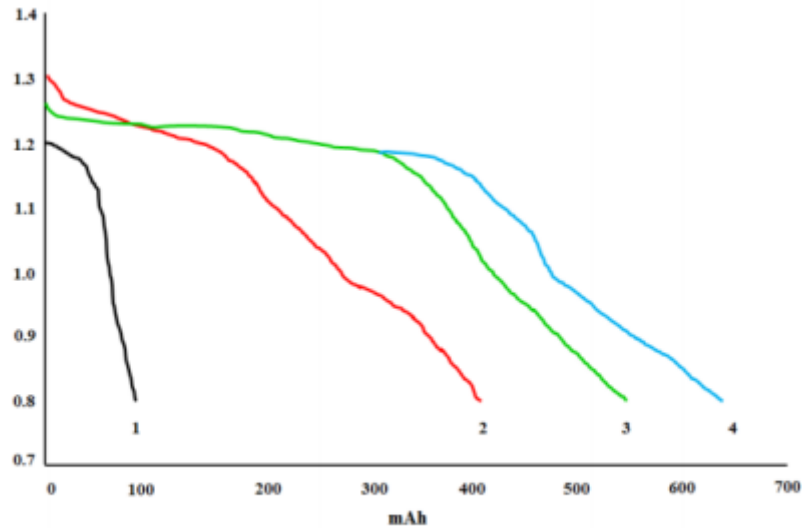
обеспечения низкого контактного сопротивления на границе «МЭБ ТОТЭ-токовый коллектор» осуществляют нанесение приготовленной суспензии контактного электропроводящего слоя  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ +нано-GO (оксид графена) на анод и прилегающую к стороне анода сторону электролита, а суспензию контактного электропроводящего слоя  $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{MnO}_3$ +нано-GO (оксид графена) наносят на катод и прилегающую к стороне катода сторону твердого электролита с последующей совместной термообработкой при температуре до  $400^\circ\text{C}$  и одновременным прессованием.

На основе изготовленных электродных, мембранных и контактных электропроводящих слоев материалов собран и испытан МЭБ ТОТЭ, показанный на фиг.3, и сформирован электрический

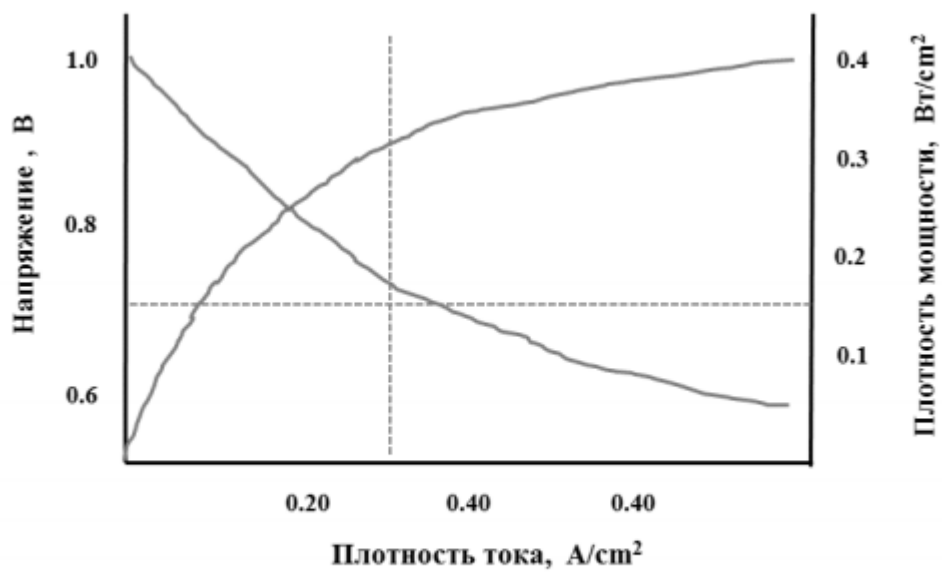
контакт на границе «МЭБ ТОТЭ-токовый коллектор».

### ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Мембранно-электродный блок твердооксидного топливного элемента, включающий мембрану твердого электролита, катодный электрод и анодный электрод, *отличающийся* тем, что на внутренние поверхности электродов со стороны твердого электролита и на твердый электролит с обеих сторон нанесены контактные электропроводящие слои, с последующей совместной термообработкой при температуре до  $400^\circ\text{C}$  и одновременным прессованием, при этом, общая толщина мембранно-электродного блока составляет от 0,85 мм – 0,90 мм.



Фигура I. – Разрядные характеристики МЭБ



Фигура II. – Вольт-амперная и энергетическая характеристики МЭБ



Фигура III. – Внешний вид МЭБ ТОТЭ