

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 692 688** <sup>(13)</sup> **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[H01M 8/12 \(2006.01\)](#)[H01M 8/24 \(2006.01\)](#)

(52) СПК

[H01M 8/12 \(2019.02\)](#)[H01M 8/24 \(2019.02\)](#)(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 08.07.2019)  
Пошлина: учтена за 3 год с 05.12.2019 по 04.12.2020

(21)(22) Заявка: [2017142087](#), 04.12.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.12.2017Дата регистрации:  
26.06.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.12.2017

(43) Дата публикации заявки: 04.06.2019 Бюл. №  
[16](#)(45) Опубликовано: [26.06.2019](#) Бюл. № [18](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JP 2014089865 A, 15.05.2014. JP  
2017010682 A, 12.01.2017. RU 2373616 C1,  
20.11.2009. JP 2012038718 A, 23.02.2012. JP  
2015185334 A, 22.10.2015. US 2011129756 A1,  
02.06.2011. RU 2337431 C2, 27.10.2008.

Адрес для переписки:

620016, Свердловская обл., г. Екатеринбург,  
ул. Амундсена, 106, Институт  
электрофизики УрО РАН

(72) Автор(ы):

Липилин Александр Сергеевич (RU),  
Спирин Алексей Викторович (RU),  
Никонов Алексей Викторович (RU),  
Паранин Сергей Николаевич (RU),  
Чернов Михаил Ефимович (RU),  
Липилина Виктория Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

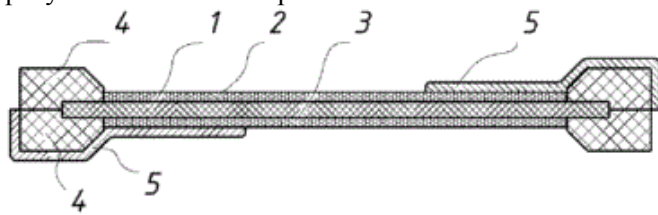
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт  
электрофизики Уральского отделения  
Российской академии наук (ИЭФ УрО  
РАН) (RU),  
Закрытое акционерное общество "ЭКОН"  
(ЗАО "ЭКОН") (RU),  
Общество с ограниченной  
ответственностью "СОФК-  
ТЕХНОЛОГИИ" (RU)

(54) **Микро-планарный твердооксидный элемент (МП ТОЭ), батарея на основе МП ТОЭ (варианты)**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области электротехники, а именно к конструкциям микропланарных твердооксидных топливных элементов (МП ТОЭ) и батарей на их основе. МПТОЭ имеет мембрану из тонкослойного твердого электролита с анодом и катодом на противоположных поверхностях (активная часть) и последовательное соединение по току в батарею через токовый коллектор (интерконнект), нанесенный на противоположные торцы рамок, выполненных из электролитной или конструкционной керамики, при этом расположенные по периметру элемента рамки обеспечивают механическую прочность и формируют приэлектродные газовые пространства. Последовательное протекание тока вдоль электродов и их коммутацию осуществляют через токовые коллекторы, расположенные на противоположных боковых гранях рамок. Рамки могут быть выполнены в виде треугольной, четырехугольной, пятиугольной, шестиугольной, многоугольной, круглой или овальной формы. Батарея с микропланарными элементами, соединенными между собой последовательно по току, может быть расположена на плоской, овальной или более сложной поверхности технического устройства, например на поверхности

камеры сгорания авиационного двигателя или на поверхности печи производящей цемент. Повышение удельной мощности и снижение омических потерь в топливном элементе за счет улучшения массогабаритных характеристик является техническим результатом изобретения. 3 н. и 2 з.п. ф-лы, 7 ил.



Фиг. 4

#### Область использования

Изобретение относится к электрохимическим устройствам (ЭХУ), таким как электрохимические генераторы тока на топливных элементах, кислородные насосы, электролизеры, конвертеры, и т.п. устройствам на основе твердооксидных элементов (ТОЭ) – элементов с твердым оксидным электролитом. Точнее, к конструкции элемента и батареи микро-планарных ТОЭ с тонкослойным твердым электролитом и узлов соединения (токопроходов, интерконнектов) ТОЭ в батарее.

#### Уровень техники

Известные ЭХУ содержат ТОЭ, например, топливные элементы с твердым электролитом чаще всего на основе диоксида циркония, которые могут иметь трубчатую, планарную или блочную (монокристаллическую) конструкции электролита с нанесенными газодиффузионными электродами, анодом и катодом. При этом конструкция элементов и конструкция собственно батареи – взаимосвязаны. В устройствах с разделенными газовыми пространствами, будь то топливная и окислительная полости в топливном элементе или воздушная и кислородная полости кислородного насоса и т.д., задача разделения газовых пространств, на наш взгляд, проще решается при использовании трубчатой конструкции элемента. В планарной конструкции разделение приэлектродных газовых пространств осуществляется биполярной пластиной, которая выполняет функции организации газовых потоков реагентов и функции токопрохода (интерконнекта) для электрического последовательного соединения элементов в батарее. Как правило, биполярную пластину изготавливают из металла, элемент же является керамическим, поэтому совместимость их в процессе длительной эксплуатации проблемно и желает быть лучше. Часто достаточное уплотнение реализуется при сжимающем усилии пропитанного войлока в процессе работы и не допускает желаемого количества циклов нагрев-охлаждение или снятия этой нагрузки. В конструкциях батарей ТОЭ в последнее время все большее применение в качестве материалов токовых коллекторов и токопроходов (биполярных пластин) получают сплавы на основе Fe-Cr и Ni-Cr, которые по сравнению с электропроводными керамиками, например, хромитом лантана-стронция, являются более технологичными и обладают улучшенными электрическими и теплофизическими свойствами, а также приемлемой стоимостью. В настоящей заявке для описания компонентов батареи, выполняющих одновременно функцию токового коллектора-токосъема и токопрохода, будем использовать термин узел соединения (УС). Кроме традиционных трубчатых и планарных конструкций ТОЭ, получивших развитие в прошлом веке, в настоящее время уже устоявшимся термином можно считать микро-трубчатую конструкцию, в которой диаметр единичного элемента равен или менее 5 мм. При этом в [1] было показано, что с уменьшением диаметра таких элементов увеличивается удельная мощность – мощность на единицу площади электрода(ов). На Фиг. 1а приведена зависимость плотности мощности (кВт/л) от диаметра микро-трубчатого ТОЭ для удельной мощности 0,2 Вт/см<sup>2</sup> [1]. С уменьшением диаметра микро-трубчатого ТОЭ улучшаются его потребительские свойства: объемная мощность (кВт/л), удельная массовая мощность (кВт/кг) и скорость запуска и охлаждения батарей в минутном интервале, что позволяет расширить применения энергосистем на ТОЭ до автономных, мобильных (бортовых). В начале своего развития, в прошлом веке, сторонники планарной (плоской) конструкции говорили не только о большой плотности упаковки (удельная объемная мощность кВт/л), но и о возможности увеличения площади единичного элемента до метровых величин. При этом отводу тепла от центральной части элемента по тонкослойной пластине к периферии не уделяли должного внимания, не считая это проблемой. Однако, к концу века большинство разработчиков пришли к ограничению площади единичного элемента 1–2 дм<sup>2</sup> или даже к площади 50x50 мм. Разработчики фирмы Rolls-Royce Fuel Cell

Systems (US) Inc. ввели новый термин «Integrated Planar SOFC (IP-SOFC)» [2], т.е. «соединенные планарные ТОТЭ» или в нашем понимании – «батарея ТОТЭ». На наш взгляд, по аналогии с устоявшимся термином «микро-трубчатой» конструкции, такую конструкцию следует называть «микро-планарной» конструкцией ТОТЭ. На Фиг. 2 приведены внешний вид трех батарей фирмы Rolls-Royce Fuel Cell Systems (US) Inc. (Фиг. 2а–в) и схематичное изображение (Фиг. 2г) последовательного соединения элементов в них [2]. Батареи на Фиг. 2а–в имеют одинаковые габаритные размеры и отличаются количеством единичных элементов  $N$ , активной площадью электродов  $S_{акт}$  (% от общей поверхности) и генерируемой в одинаковых условиях мощностью  $P$ : (а) –  $N = 15$ ,  $S_{акт} = 63\%$ ,  $P = 30$  Вт; (б) –  $30$ ,  $53\%$ ,  $42$  Вт; (в) –  $60$ ,  $53\%$ ,  $60$  Вт. Зависимость плотности мощности от площади электрода указанных батарей с токами  $2,5$  А (Фиг. 2а),  $1,75$  А (Фиг. 2б) и  $1,25$  А (Фиг. 2в) при  $0,8$  В на единичном элементе приведена на Фиг. 1б. Видно, что эффект увеличения плотности мощности с уменьшением площади электрода также, как и для трубчатой конструкции, имеет место. Авторы аналога естественно заметили, что уменьшение рабочей площади единичного элемента и снижение тока приводят к увеличению плотности мощности (кВт/л; кВт/кг), но не смогли, к сожалению, преодолеть инерционность мышления, располагая элементы батареи на плоскости (интегрированные планарные твердооксидные элементы – IP-SOFC), авторы не могли получить большей плотности упаковки элементов, как в микротрубчатых батареях ТОТЭ.

#### Описание аналогов

Одним из аналогов батареи ТОТЭ из трубчатых элементов с несущим твердым электролитом авторы считают, например, патент [3]. В аналоге использован элемент в виде пробирки из твердого электролита с равномерно нанесенными газодиффузионными электродами и организованным токосъемом и транспортом тока через гранулированную засыпку (например, из электродного материала) вдоль элемента с выводом к торцевой части пробирки внутренним и внешним трубчатыми металлическими токоотводами. При этом внутренний токоотвод выполнял функцию газоввода. Соединение элементов аналога в батарею осуществляется параллельно по току и газу, как описано авторами в [4]. При этом последовательное соединение элементов в батарее не предполагалось, что следует отнести к основному недостатку. Следующим недостатком конструкции аналога является использование трубчатого элемента (пробирки) с толстой стенкой и большой рабочей площади, что снижает эффективность всей батареи. Аналогами можно считать и батареи из последовательно соединенных микро-трубчатых элементов [1].

Аналоги плоской планарной конструкции ТОТЭ достаточно полно описаны в монографиях [5–7]. Однако все они имеют относительно низкие удельные объемную мощность кВт/л, удельную массовую мощность кВт/кг и не пригодны для использования в автотранспорте и в авиации.

Наиболее близким аналогом – прототипом элементов, батареи элементов и узлов соединения элементов в батарею авторы считают конструкцию фирмы SolidPower [8], изображенную на Фиг. 3. Разработчики этой фирмы с целью повышения электрического КПД, достигшего  $60$ – $65\%$ , шли поэтапно к уменьшению рабочей площади элемента от почти  $2$  дм<sup>2</sup> до  $1/4$  дм<sup>2</sup> ( $50 \times 50$  мм). Одновременно они улучшили равномерность газовых потоков топлива благодаря усложнению биполярной пластины, что привело одновременно как к более равномерному распределению температуры по 4 элементам  $50 \times 50$  мм на одной биполярной пластине, так и в батарее  $1,5$ – $2,0$  кВт в целом. По сути они выполняли принципы структурирования микро-трубчатых элементов, уменьшали рабочую поверхность единичного элемента, улучшая равномерность распределения реагирующих газовых потоков и температуры. В конечном итоге путем выравнивания потоков реагентов они добивались уменьшения градиентов температуры, улучшению теплоотвода, снижения тока и электрических потерь, связанных с омическим ( $IR\Omega$ ) и поляризационным ( $IR\eta$ ) перенапряжениями. Авторы прототипа добились поставленной цели и достигли экспериментально высокого КПД при малой мощности  $1,5$  кВт. Однако они не смогли повысить объемную и массовую удельные мощности устройства в целом (кВт/л, кВт/кг), а значит и не смогли перейти от стационарных устройств к более широкому применению к мобильной (бортовой) энергетике или как ее называют - малой распределенной энергетике, к энергетике, лишенной больших сетевых потерь. Улучшать (кВт/л, кВт/кг) более всего не позволяют биполярные пластины составляющие более  $50\%$  объема и  $70\%$  массы.

Целью, технической задачей настоящего изобретения является конструкция элемента и батареи, лишенные вышеперечисленных недостатков прототипа и аналогов, позволяющие получать более высокие удельные объемные и массовые плотности мощности (кВт/л, кВт/кг).

Поставленная задача решается использованием микро-планарного твердооксидного элемента (ТОЭ) и батареи на основе таких пленочных микро-планарных ТОЭ (МП ТОЭ). Тонкослойная (тонкопленочная) рабочая часть плоского элемента находится между рамкой из конструкционной керамики, выполняющей роль механического держателя. Активная часть может быть выполнена с несущим электролитом толщиной до 100-200 мкм, с несущим катодом, с несущим анодом, с несущими слоями анодного или катодного смешанного проводника с тонким слоем электролита, менее 5-10 мкм. При этом электролитическая мембрана может быть выполнена многослойной, по меньшей мере двухслойной, со слоями из материала твердого электролита другого состава или материала со смешанной электронной и ионной проводимостью. Формирование многослойного электролита позволяет решать несколько задач: расширение электролитической области использования такого электролита, формирование мембраны электролита с оптимальным сочетанием ее проводимости и механической прочности, а также улучшение совместимости электролита с электродами и др.

Форма элемента активной части и рамки может быть в виде треугольной, прямоугольной многоугольной пластины, круга, овала и т.д. Проводимость и последовательная коммутация электродов смежных элементов в батарее осуществляется локальными слоями токового коллектора (интерконнекта) или проволочными (плоскими) сетками, нанесенными на электроды активной части смежных элементов, плоские поверхности и боковые грани рамок соединяемых смежных элементов. Усовершенствованный, микро-планарный элемент, заявляемой конструкции представлен на Фиг. 4. В активной части он имеет несущий твердооксидный электролит, мембрану 1, в общем случае содержащую два и более слоев, отличающихся по типу проводимости, на противоположных поверхностях мембраны 1 нанесены электроды: анод 2 и катод 3. Функцию несущего компонента ТОЭ, обладающего необходимой механической прочностью, в известных технических решениях возлагают на твердый электролит, анод, катод, токовый коллектор и т.д., либо эту роль выполняют совместно одновременно несколько компонентов. В заявляемой нами конструкции эту функцию исполняет одна или две рамки 4, расположенные по периметру активной части из совместимой конструкционной керамики или из материала того же электролита. Как было описано выше, тонкослойная, активная (функциональная, рабочая) часть элемента, окаймленная рамкой(ами), передающей(ими) необходимую механическую прочность элементу, может иметь любую форму, представленную на Фиг. 5. При этом функции механической прочности и формирования приэлектродных газовых пространств микро-планарного элемента, обеспечиваемые одной или двумя рамками, предполагают отсутствие дополнительных деталей: разделяющих газовые реагенты пластин с отверстиями и последовательное соединение смежных элементов по току биполярных пластин. При этом небольшие рабочие поверхности элементов, снижая токи, делают приемлемыми потери при коммутации элементов вдоль электродов. Поэтому электроды смежных элементов по току соединены через токовые коллекторы (интерконнекты), расположенные на противоположных торцах рамок.

На Фиг. 6 изображена батарея МП ТОЭ из тонкослойной активной зоны (поз. 1 – 3), ограниченной шестиугольными рамками 4, которую собирают (соединяют по току) на плоской, овальной или более сложной поверхности технического устройства. На Фиг. 6 показан принцип последовательного электрического соединения МП ТОЭ и омывание рабочих поверхностей батареи топливом и окислителем. Например, батарея МП ТОЭ может быть расположена на поверхности камеры сгорания топлива в авиационном двигателе, работающем при рабочих температурах и обеспечивающим подвод топлива и окислителя. Батареи МП ТОЭ могут быть расположены и внутри цементных печей при высокой температуре и обеспечении газовых потоков реагентов.

На Фиг. 7 представлена батарея микро-планарных твердооксидных элементов (МП ТОЭ) из тонкослойной активной зоны, ограниченной шестиугольными рамками, которую собирают (соединяют по току) вдоль нормальной оси симметрии планарных элементов. При этом смежные элементы батареи собирают активными одноименными поверхностями (электродами) друг к другу. Такое расположение элементов позволяет исключить сложные разделительные газовые перегородки (биполярные пластины) для формирования газовых потоков топлива (H<sub>2</sub>) и окислителя (O<sub>2</sub>, воздух) и обеспечения последовательного соединения элементов по току. Расположение (соединение) микро-планарных элементов в заявляемой нами батарее приводит к образованию совместных, чередующихся анодных и катодных газовых полостей с входными и выходными газовыми каналами, а электрическое последовательное соединение по току осуществляют по боковым граням рамок.

Патентуемая конструкция микро-планарных элементов (МП ТОЭ) и батареи, собираемые на поверхности технических устройств, или автономно вдоль нормальной оси симметрии, позволяют изготавливать различные твердооксидные устройства: электрохимические генераторы электроэнергии на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ); твердооксидные электролизеры для получения водорода и кислорода, например разложением воды (ТОЭ); твердооксидные кислородные насосы для получения особо чистого кислорода из воздуха (ТОКН); твердооксидные конвертеры (ТОК) и другие возможные устройства.

Представленные варианты конструкции МП ТОЭ и батареи на основе МП ТОЭ поясняются чертежами на Фиг. 4–7, где на Фиг. 4 приведено схематичное изображение поперечного сечения МП ТОЭ согласно настоящего изобретения (на рисунке – местное сечение): 1 – тонкая мембрана несущего твердооксидного электролита, 2 – анод, 3 – катод, 4 – рамка, 5 – токопровод (интерконнект); на Фиг. 5 схематично приведены возможные формы МП ТОЭ и их соединение в плоскую батарею; на Фиг. 6 схематично показан принцип последовательного электрического соединения МП ТОЭ в плоской батарее и омывание рабочих поверхностей элементов батареи топливом и окислителем: 1 – тонкая мембрана несущего твердооксидного электролита, 2 – анод, 3 – катод, 4 – рамка, 5 – токопровод (интерконнект); на Фиг. 7 приведено схематичное изображение батареи МП ТОЭ блочного типа, в которой элементы соединены между собой последовательно по току и расположены по нормальной оси симметрии активными одноименными поверхностями (электродами) друг к другу с образованием совместных, чередующихся анодных и катодных газовых полостей с входными и выходными газовыми каналами (каналы на рисунке не показаны): 2 – анод, 3 – катод, 4 – рамка, 5 – токопровод (интерконнект).

Список цитируемой литературы:

1. K. Kendall. Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Appl. Ceram. Technol., V. 7, 2010, p. 1–9.
2. Ted Ohrn. Rolls Royce IP-SOFC Technology Development // NETL.DOE.GOV: Proceedings of the 10th Annual Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) Workshop, July 14-16, 2009, Pittsburgh, PA.  
URL: [https://www.netl.doe.gov/file%20library/events/2009/seca/presentations/Ohrn\\_Presentation.pdf](https://www.netl.doe.gov/file%20library/events/2009/seca/presentations/Ohrn_Presentation.pdf) (дата обращения: 23.03.2017).
3. Ячейка высокотемпературного элемента электрохимического устройства с твердым электролитом: пат. 2178560 Рос. Федерация: МПК7 G 01 N 27/406 / Востротин В.А., Гречко М.В., Закутнев А.Д., Крылова О.Е., Кулаев В.В., Лукашенко И.Г., Устюгов А.В., Чухарев В.Ф., заявитель и патентообладатель РФЯЦ – ВНИИТФ, Министерство Российской Федерации по атомной энергии. – 98117353/28; заявл.: 17.09.1998; опубл.: 27.06.2000. Бюл. № 18.
4. Твердооксидные топливные элементы: Сборник научно-технических статей. – Снежинск: Издательство РФЯЦ–ВНИИТФ, 2003. – С. 340-364.
5. High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications // Edited by S.C. Singhal, K. Kendall, Elsevier Ltd.– 2003.– 405 p.
6. Высокотемпературный электролиз газов / М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин. – М.: Наука, 1988. – 232 с.
7. Science and technology of ceramic fuel cells / Edited by N.Q. Minh, T. Takahasi. – Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. – 366 p.
8. SolidPower BlueGEN // BLUEGEN.DE: Brochure. 2014. URL: [http://www.solidpower.com/wp-content/uploads/2014/02/SOLIDpower\\_BlueGEN\\_UK\\_web.pdf](http://www.solidpower.com/wp-content/uploads/2014/02/SOLIDpower_BlueGEN_UK_web.pdf) (дата обращения: 23.03.2017).

#### Формула изобретения

1. Микропланарный твердооксидный элемент (МП ТОЭ), содержащий мембрану тонкослойного твердого электролита с анодом и катодом на противоположных поверхностях (активная часть), предназначенный для последовательного соединения по току в батарею, через токовый коллектор (интерконнект), не являющийся биполярной пластиной, отличающийся тем, что функции его механической прочности и формирования приэлектродных газовых пространств обеспечивает одна или две рамки из электролитной или конструкционной керамики, соединенные с активной частью и расположенные по её периметру, при этом электроды соединены с токовыми коллекторами (интерконнектами), нанесенными на противоположные торцы рамок.

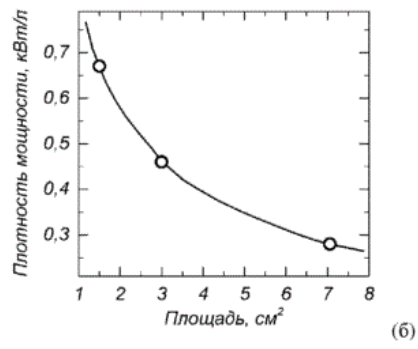
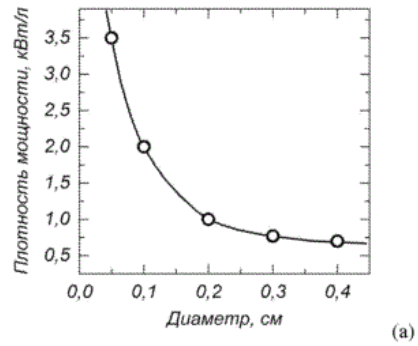
2. Микропланарный твердооксидный элемент (МП ТОЭ) по п.1, отличающийся тем, что мембрана электролита содержит два и более слоев, отличающихся по типу проводимости.

3. Микропланарный твердооксидный элемент (МП ТОЭ) по п.1, отличающийся тем, что рамки выполнены из электролитной или конструкционной керамики, размещены по периметру активной (рабочей) части элемента и имеют треугольную, четырехугольную, пятиугольную, шестиугольную, многоугольную, круглую, овальную форму с токовыми коллекторами на противоположных торцах.

4. Батарея на основе МП ТОЭ, отличающаяся тем, что микропланарные элементы в ней соединены между собой последовательно по току и расположены на плоской, овальной или более сложной поверхности технического устройства, работающего при рабочих температурах и обеспечивающего подвод топлива и окислителя.

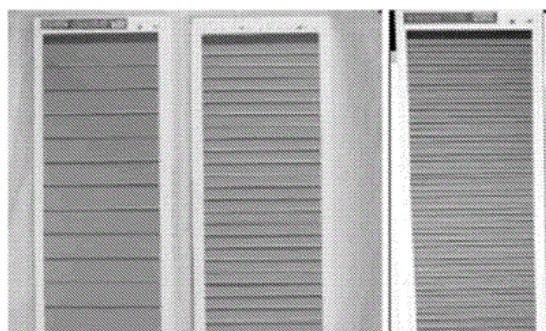
5. Батарея на основе МП ТОЭ, отличающаяся тем, что микропланарные элементы в ней соединены между собой последовательно по току и расположены по нормальной оси симметрии активными одноименными поверхностями (электродами) друг к другу с образованием совместных, чередующихся анодных и катодных газовых полостей с входными и выходными газовыми каналами без использования разделительных газовых перегородок – биполярных пластин, а электрическое последовательное соединение по току осуществляется токопроводами, расположенными по противоположным боковым граням рамок.

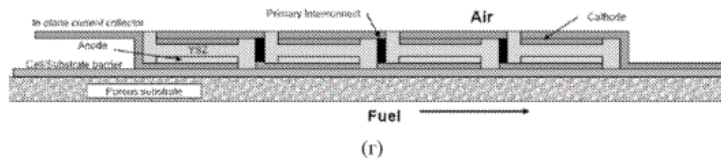
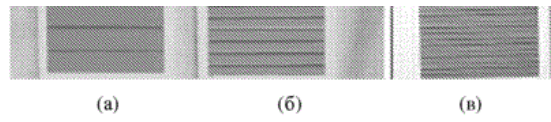
Микро-планарный твердооксидный  
элемент (мп тоэ), батарея на основе  
мп тоэ (варианты)



Фиг. 1

Микро-планарный твердооксидный  
элемент (мп тоэ), батарея на основе  
мп тоэ (варианты)

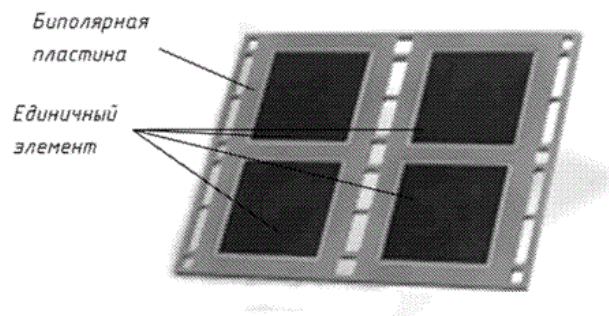




Фиг. 2

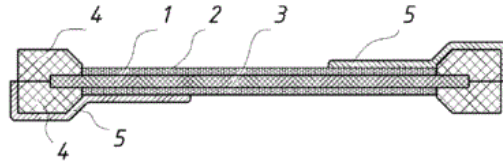


Микро-планарный твердооксидный элемент (мп тоэ), батарея на основе мп тоэ (варианты)



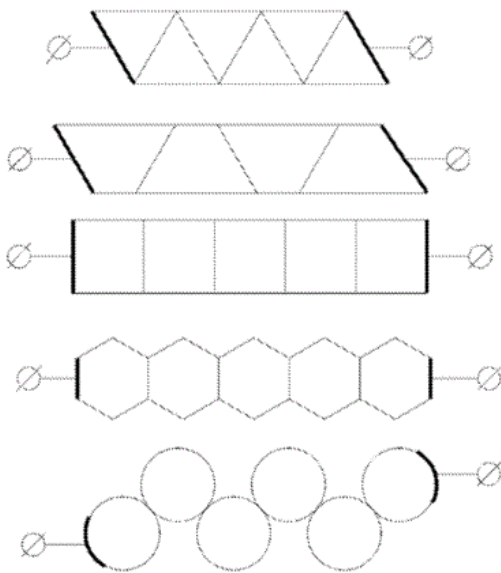
Фиг. 3

Микро-планарный твердооксидный  
элемент (мп тоэ), батарея на основе  
мп тоэ (варианты)



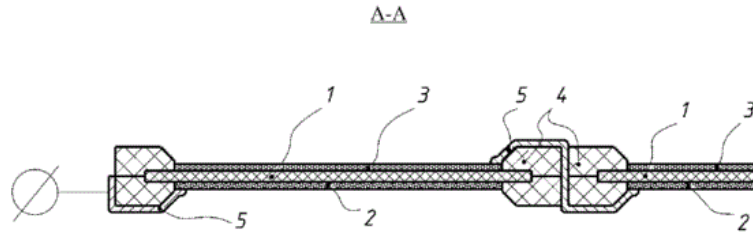
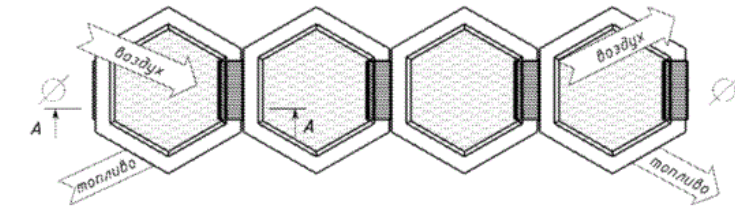
Фиг. 4

Микро-планарный твердооксидный элемент (мп тоэ), батарея на основе мп тоэ (варианты)



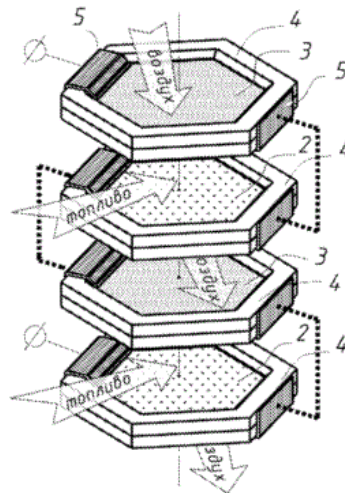
Фиг. 5

Микро-планарный твердооксидный  
элемент (мп тоэ), батарея на основе  
мп тоэ (варианты)



Фиг. 6

Микро-планарный твердооксидный элемент (мп тоэ), батарея на основе мп тоэ (варианты)



Фиг. 7