

На правах рукописи



КЛИМОВА МАРИЯ АНДРЕЕВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БАТАРЕЙ ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ И
ОТКРЫТЫМ КАТОДОМ

Специальность 02.00.05 - Электрохимия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ».

**Научный
руководитель:**

Нефедкин Сергей Иванович
доктор технических наук, профессор
кафедры химии и электрохимической энергетики
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

**Официальные
оппоненты:**

Вольфович Юрий Миронович
доктор химических наук, профессор, главный
научный сотрудник лаборатории процессов в
химических источниках тока ФГБУН «Институт
физической химии и электрохимии имени А.Н.
Фрумкина Российской академии наук».

Баранов Иван Евгеньевич
кандидат физико-математических наук, начальник
отдела ФГБУ «Национальный исследовательский
центр «Курчатовский Институт».

Ведущая организация: ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук» (ОИВТ РАН).

Защита диссертации состоится «11» марта 2021 г. в 13 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета МЭИ.020 при ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 17, ауд. А-409.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

МЭИ.020 д.т.н., профессор



Нефедкин С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Для целей мобильного и автономного энергоснабжения потребителей малой и средней мощности (1 ... 100 кВт) высоким потенциалом на рынке обладают энергоустановки на базе топливных элементов. Топливные элементы – это электрохимические устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию без каких-либо промежуточных стадий. При условии использования водорода в качестве восстановителя в топливных элементах удается реализовать высокие значения электрического КПД (50 ... 60%).

Энергоустановки на основе водород-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной (ТЭ ПОМ) с открытой подачей воздуха являются наиболее многообещающими для электропитания робототехнических устройств, дронов, легкого транспорта и других потребителей, где необходимы высокие значения удельной мощности и удельной энергии. Они обладают важными и удобными для эксплуатации таких устройств качествами: низкими уровнями рабочих температур (до 60 °С), шума и вибраций, способностью к быстрому запуску и высокой приемистостью, незаметностью в инфракрасном диапазоне, отсутствием токсичных выбросов. При этом энергоустановки на их основе имеют практически такую же удельную энергию, как и в случае использования двигателей внутреннего сгорания. Согласно маркетинговым исследованиям, ожидается быстрый рост рынка беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) и рынка сервисных услуг, оказываемых дронами (мониторинг, картографирование, экспресс доставка, экстренная помощь, обработка сельскохозяйственных угодий и др.).

К 2030 году ожидается, что рынок «беспилотных» услуг достигнет 35 миллиардов долларов, а в эксплуатации будет более 1 млн. профессиональных БПЛА. Вместе с тем, основным препятствием для быстрого проникновения БПЛА на рынок является их текущее короткое время полета. Энергоемкость литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) при высоких нагрузках не может превысить уровень 150-180 Вт·ч/кг последние 50 лет. Такие же проблемы возникают и при использовании ЛИА в других устройствах, например, в легком, электропитании телекоммуникационного оборудования, робототехнических устройств.

В связи с этим актуальными являются исследования и разработки электрохимических компонентов для энергетической системы на ТЭ ПОМ с открытым катодом и удельной энергоёмкостью до 700 Вт·ч/кг и выше.

Целью настоящей работы является разработка и исследование эффективных и стабильных электрокаталитических и защитных покрытий компонентов ТЭ ПОМ с открытым катодом, исследование и моделирование режимов работы такой энергосистемы, выработка рекомендаций для снижения стоимости и условий ее надежного функционирования.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить ряд научно-технических задач:

- Изучить характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТЭ ПОМ с созданными анодными и катодными электрокаталитическими слоями. Предложить методы формирования каталитических слоев, отвечающие требованиям по активности, стоимости и технологичности.
- Предложить и испытать состав каталитической пасты для нанесения электрокатализатора на основе шелкотрафаретного метода с высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками.
- Предложить методы синтеза защитных покрытий биполярных пластин на основе метода магнетронного напыления.
- Исследовать «критические режимы работы» ТЭ ПОМ с открытым катодом для выработки практических рекомендаций.
- Провести моделирование тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом и выработать практические рекомендации для проектирования.
- Провести испытания полученных катализаторов и защитных покрытий в составе энергетической установки.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Предложен метод, и оптимизированы параметры получения электрокаталитических слоев на основе распыления композитных С-Pt мишеней с малой закладкой Pt и высокой каталитической активностью на катоде ТЭ ПОМ. Показано, что углерод за счет анодной обработки может выполнять роль порообразователя в таких каталитических композициях.
- Разработана методика и составы каталитической пасты для нанесения электрокатализатора в ТЭ ПОМ с использованием высокотехнологичного метода шелкотрафаретной печати.
- Разработана методика нанесения иономера (мембраны) на поверхность каталитического слоя с использованием метода прямого осаждения.
- Предложены методы синтеза защитных покрытий биполярных пластин на основе магнетронного нанесения наноразмерной Pt из смешанных С-Pt мишеней.
- Проведено моделирование тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом при работе на неувлажненных газах, что позволило показать границы рабочей температуры, при которых возможно самоувлажнение батареи топливных элементов (БТЭ) реакционной водой.
- Исследованы критические режимы работы ТЭ ПОМ с открытым катодом с использованием современных электрохимических методик, и выработаны практические рекомендации для повышения надежной работы этой системы.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- Предложен метод, и оптимизированы параметры получения каталитических композиций и защитных покрытий с малой закладкой Pt для компонентов электрохимических устройств с протонообменной мембраной на основе распыления композитных С-Pt мишеней.

- Предложены составы каталитической пасты, и разработана методика для нанесения электрокатализаторов ТЭ ПОМ с использованием высокотехнологичного метода шелкотрафаретной печати, а также нанесение иономера на поверхность каталитического слоя без использования мембраны.
- На основе моделирования тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом выработаны рекомендации по конструкции и материалам биполярного элемента, предложены методы управления процессом генерации электроэнергии в энергосистеме при различных параметрах входящего воздуха.
- Результаты разработки каталитических и защитных покрытий реализованы и испытаны в энергоустановках ТЭ ПОМ с открытым катодом компании «VMPower» (Сколково).
- Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» при подготовке лекций и лабораторного практикума по дисциплинам «Физико-химические методы исследования в технологиях электрохимической энергетики», «Физико-химические методы получения и исследования дисперсных сред и наноматериалов» и «Теоретические основы химических источников тока».

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использованы общенаучные и специальные методы исследования, такие как вольтамперометрия, электрохимическая спектроскопия и прочие. Для характеристики исследуемых материалов и электродов применяли методы рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, дифрактометрии. Методы математического моделирования тепломассообменных процессов с использованием программы PHOENICS 2018 применялись для улучшения энергетических характеристик энергосистемы.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследований наноструктурированных катализаторов, полученных с использованием магнетронного метода нанесения, и возможность их применения в МЭБ ТЭ ПОМ.
- Составы каталитической пасты для нанесения электрокатализаторов ТЭ ПОМ с использованием высокотехнологичного метода шелкотрафаретной печати.
- Результаты исследований защитных покрытий биполярных пластин ТЭ ПОМ.
- Результаты исследований «критических режимов работы» ТЭ ПОМ с открытым катодом и выработка рекомендаций для работы энергосистем в таких режимах.
- Результаты моделирования тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом и рекомендации по выбору конструкции, материалов биполярного элемента и управлению режимами самоувлажнения ТЭ.
- Результаты исследований характеристик МЭБ и энергосистемы на основе ТЭ ПОМ с открытым катодом на основе разработанных электрокатализаторов и защитных покрытий.

Достоверности и апробация результатов:

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов анализа; в работе приведены результаты исследований только после подтверждения воспроизводимости данных. Обоснованность сформулированных в работе научных положений и выводов обеспечивается экспериментальными данными, полученными с использованием апробированных методик, современного оборудования и средств измерения в ЦКП «Водородная энергетика и электрохимические технологии», в других ведущих научных центрах и лабораториях, а также результатами практической апробации в реальных устройствах.

Апробация работы

Результаты разработки каталитических и защитных покрытий реализованы и испытаны в энергоустановках ТЭ ПОМ с открытым катодом компании «VM Power» (Сколково) для различных применений.

Результаты работы докладывались на: European Hydrogen Energy Conference (Costa del Sol, 2018); Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2015) 10-м Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015); 13-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2016); Шестой, Седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка 2019, 2020); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017, 2018); 22-й, 23-й, 24-й и 26-й Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2016, 2017, 2018 и 2020).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 16 работ, в том числе, 4 статьи в ведущих научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, из которых 2 входят в системы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, пять глав, заключение, список цитируемой литературы. Общий объем составляет 186 страниц, включая 77 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 260 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, определены научная новизна и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, указана апробация результатов работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, состоящий из семи разделов. В первом разделе представлены основные сведения о различных видах ТЭ,

и показано, что самыми востребованными на рынке являются ТЭ ПОМ. Особое внимание уделено конструкции ТЭ ПОМ с открытой подачей воздуха, которая позволяет реализовать высокие массовые энергетические характеристики, особенно важные для применения в дронах, роботах и легком транспорте. Однако несмотря на прекрасные эксплуатационные характеристики для более широкого проникновения таких устройств на рынок необходимо снизить их стоимость, в частности, за счет уменьшения доли платины в составе катализатора и упрощения технологии его нанесения. Показаны основные особенности ТЭ ПОМ и материалы, применяемые при их изготовлении, рассмотрены основные методы формирования каталитических покрытий. Анализ литературных данных также показал важную роль биполярных пластин, их конструкции, методов формирования и состава защитных покрытий на их поверхности. Свойства таких покрытий оказывают существенное влияние на характеристики батареи топливных элементов, в связи с чем определены требования по коррозионной стойкости и поверхностной проводимости. Также рассмотрены критические режимы работы ТЭ ПОМ, например, режимы короткого замыкания, «кислородного голодания» и потери воды иономером при нагреве, работа в широком диапазоне температур. Моделирование тепло-массообменных процессов является важным вопросом для понимания процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом, в связи с чем рассмотрены основные подходы и допущения. Рассмотрены конструктивные решения источников питания на ТЭ ПОМ, их основные характеристики, а также методы испытания. Предполагается использование полученных научных результатов и технических решений в реальных устройствах. Анализ литературных источников показал актуальность выбранной цели исследования и позволил сформулировать его задачи.

Во второй главе описаны методы и средства, используемые для проведения исследований. Рассмотрены три подхода для нанесения наноструктурированных каталитических покрытий на поверхности сажевого слоя газодиффузионных электродов ТЭ ПОМ. Традиционный ультразвуковой аэрозольный метод нанесения каталитических чернил был модифицирован за счет использования более производительного метода шелкотрафаретной печати. Для этого были разработаны специальные каталитические пасты. Большое внимание уделено магнетронному методу нанесения наноструктурированных катализаторов, например, С-Pt с использованием композитных мишеней на основе доступной графитовой мишени. Для характеристики свойств полученных С-Pt катализаторов использовались методы электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской дифрактометрии, циклической вольтамперометрии, электрохимической спектроскопии, испытания в полуэлементе и тестовых ячейках. Для тестирования покрытий на биполярных пластинах использовался 4-х зондовый метод определения поверхностного сопротивления и коррозионные исследования. Для моделирования тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом использовали программное обеспечение PHOENICS 2018, кроме того, для верификации модели выполняли прямые измерения на батарее топливных элементов мощностью 1,2 кВт. Для исследования критических режимов работы ТЭ ПОМ использовали методы

электрохимической спектроскопии, электрохимических измерений потенциалов электродов в ячейках на тестовой станции топливных элементов.

В третьей главе приведены сравнительные результаты традиционных и предложенных методов нанесения катализаторов и защитных покрытий с уменьшенным содержанием платиновых металлов. Платина сегодня еще остается необходимым компонентом для реализации электрохимических процессов в ТЭ ПОМ с высокой скоростью и низкими перенапряжениями. Заметный прогресс в реализации высокой удельной мощности ТЭ ПОМ наметился, когда была получена дисперсная платина (3-5 нм) с добавкой иономера на поверхности мелкопористого сажевого слоя газодиффузионного слоя (ГДС) путем ультразвукового распыления каталитических чернил. Однако такой традиционный метод требует длительного времени нанесения и не является технологичным. В данной работе разработан метод быстрого шелкотрафаретного (ШТ) нанесения каталитической композиции из каталитической пасты (рисунок 2). Как видно из рисунка 1, катодные характеристики образцов 1 и 2 практически не отличаются, такой же результат наблюдается при испытаниях в МЭБ и длительной работе в топливном элементе.

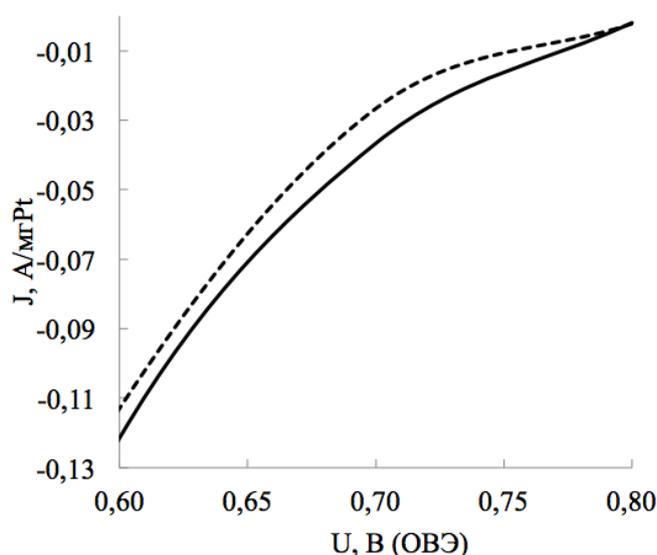


Рисунок 1 – Катодные характеристики каталитических покрытий с закладкой Pt 0,4 мг/см² (метод УЗ – пунктирная линия) и 0,4 мг/см² (метод ШТ – сплошная линия)

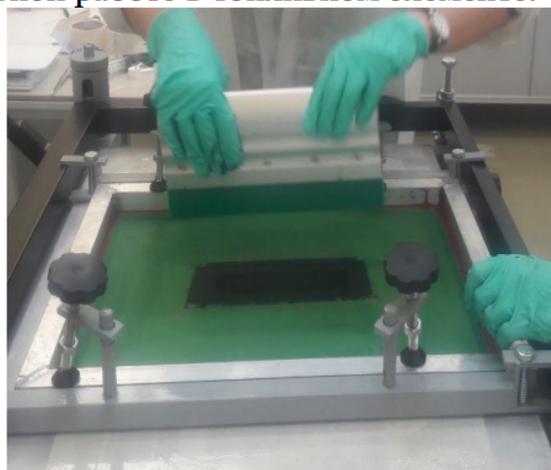


Рисунок 2 – Метод шелкотрафаретного нанесения наноструктурированного Pt катализатора из каталитической пасты

Вместе с тем сам катализатор является самым дорогим и сложным компонентом ТЭ, а его изготовление — это многостадийный процесс, требующий большого количества реагентов, чистой воды для промывки, дорогостоящего оборудования. Ранее в наших публикациях было показано, что распыление платины в плазме Ar+O₂ приводит к образованию наноструктурированных «черней» Pt, которые даже в отсутствии иономера показывают высокую активность на аноде ТЭ ПОМ. В данной работе для снижения закладки платины используются функциональные разбавители, в частности, углерод, а также физический метод

формирования С-Pt катализатора на поверхности ГДС непосредственно в камере магнетрона путем распыления композитной С-Pt мишени. Такой метод имеет высокую воспроизводимость и позволяет в одну стадию получать высокодисперсные катализаторы из дешевой графитовой мишени со вставками Pt.

Магнетронное распыление различных материалов имеет свои особенности, которые проявляются при распылении композитной мишени в среде реактивного газа (кислорода). Поток атомов платины, например, равномерно снижается с увеличением концентрации кислорода, а углерод уже при концентрации кислорода в аргоне около 25% способен превращаться в летучий компонент CO, и только малая часть его достигает подложки. На СЭМ-изображениях (рисунок 3), где γ -доля кислорода в аргоне, а α -доля площади Pt в композитной С-Pt мишени, видно, что при распылении чистой платины добавление кислорода в плазму приводит к образованию менее коалесцированных пленок (рисунок 3 – 1).

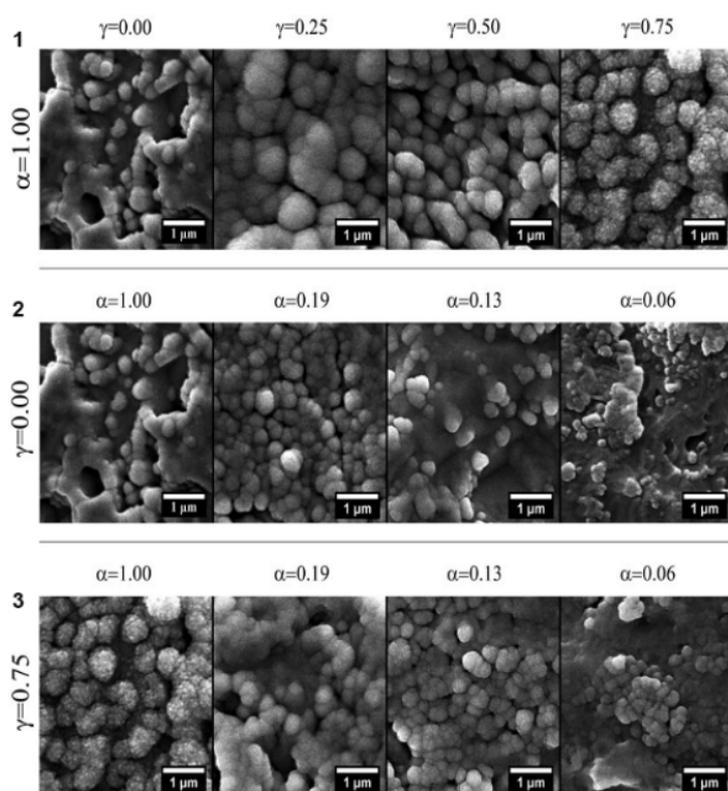


Рисунок 3 – Увеличенные СЭМ изображения исследуемых пленок при различных параметрах

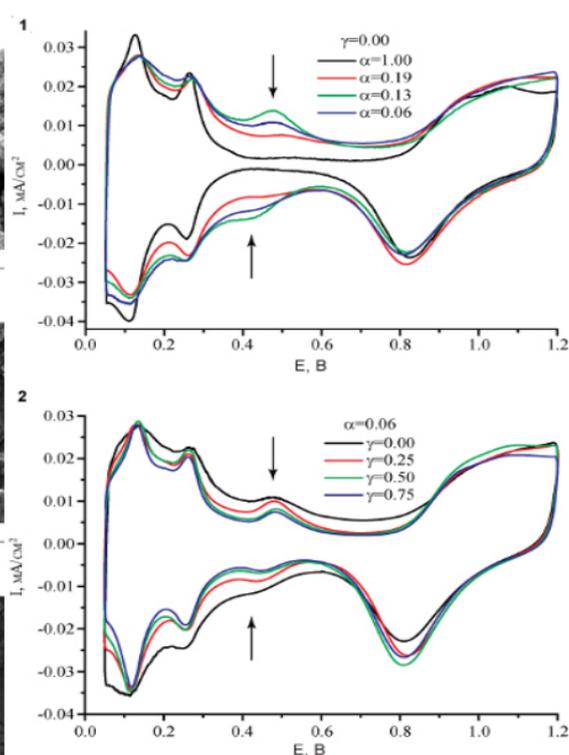


Рисунок 4 – ЦВА образцов С-Pt при различных параметрах γ и α

Оказалось, что добавки углерода (рисунок 3 – 2) напротив вызывают образование плотных покрытий практически без глобулярных частиц на их поверхности. Одновременное присутствие углерода и кислорода (рисунок 3 – 3) вызывает образование пленок, имеющих признаки обеих серий, описанных выше. Они содержат относительно плоские области, которые пересекаются пучками сросшихся глобул. Важно, что их диаметры примерно в два раза меньше по сравнению с диаметром образца без углерода.

Микроструктурный анализ образцов выявил несколько общих тенденций. В серии $\gamma=0,25$ введение углерода резко снижает средний размер доменов. Наименьший размер домена 1,9 нм был обнаружен для $\alpha=0,19$, этот образец содержит как платину, так и оксид платины, что характеризует явное проявление одновременных процессов образования Pt, PtO_x и CO в смешанной плазме. Когда α уменьшается, больше кислорода потребляется для производства CO, поэтому рост PtO_x неблагоприятен, и размер домена становится больше. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) (рисунок 4) образцов согласуются с данными микроанализа и СЭМ. Стрелки указывают окислительно-восстановительную пару хинон/гидрохинон. После определения истинной площади поверхности были рассчитаны коэффициенты шероховатости f (таблица 1).

Коэффициенты шероховатости не зависят от массы Pt, что подтверждается измерениями, полученными с помощью СЭМ, где не наблюдалось областей без покрытия. Было выявлено, что добавление углерода в мишень приводит к постепенному снижению коэффициента шероховатости. Тот же эффект наблюдался на снимках СЭМ (рисунок 3 – 2 и 3 – 3), где при более высокой концентрации углерода наблюдались более плотные пленки.

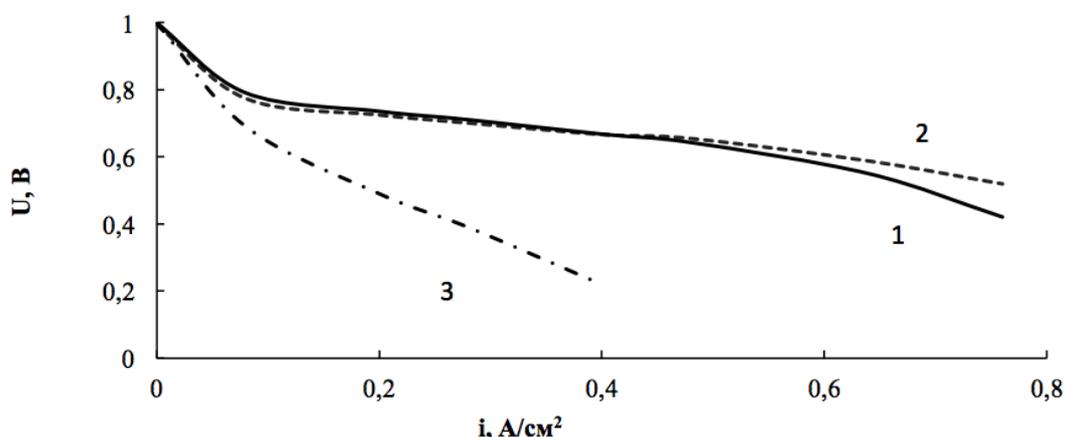
Таблица 1 — Влияние анодного предела потенциала ЦВА на фактор шероховатости образцов С-Pt катализатора, при различных комбинациях α и γ .

Мишень С-Pt		Пределы анодно-катодного циклирования	
γ	α	0-1,2 В (ОВЭ)	0-1,5 В (ОВЭ)
		$f, \text{см}^2/\text{см}^2$	$f, \text{см}^2/\text{см}^2$
0	0,06	36,00	56,06
0,25	0,06	27,50	29,41
0,5	0,06	42,35	23,47
0,75	0,06	39,32	31,53
0	0,13	52,10	76,16
0,25	0,13	42,03	80,63
0,5	0,13	53,00	60,55
0,75	0,13	52,50	49,46
0	0,19	85,03	111,38
0,25	0,19	77,15	72,31
0,5	0,19	78,50	91,60
0,75	0,19	75,10	121,69

Можно отметить, что формы зависимостей для углеродсодержащих образцов схожи с локальным минимумом при $\gamma=0,25$. Для $\alpha=0,19$ все истинные площади поверхности больше, чем для чистой Pt. Оказалось, что увеличение анодного предела анодно-катодного циклирования пленок Pt-C приводит к увеличению фактора шероховатости f (таблица 1). Таким образом, обнаружено, что углерод в этих условиях может выполнять роль порообразователя. Важно, что такую электрохимическую обработку с целью увеличения активности катализатора в составе МЭБ можно проводить непосредственно в электрохимическом устройстве (ТЭ ПОМ).

Испытание каталитических покрытий С-Pt, полученных в магнетроне, проводилось в МЭБ после его формирования методом горячего прессования. В качестве базового образца сравнения был использован коммерческий образец, полученный методом ультразвукового распыления каталитических чернил на поверхность микропористого слоя ГДС «Freudenberg H2315-C2» с содержанием платины «HiSPEC™ Pt40C» $m_{SPt}=0,4 \text{ мг/см}^2$, а также иономера.

На рисунке 5 представлены ВАХ МЭБ H_2 -воздушного ТЭ ПОМ при температуре $T=43 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно, при работе на неувлажненных газах ВАХ МЭБ с синтезированным в магнетроне анодом ($m_{Pt}=0,085 \text{ мг/см}^2$, (2)) практически не отличается от ВАХ с коммерческим образцом ($m_{Pt}=0,04 \text{ мг/см}^2$, (1)). В этом аноде нет иономера, однако это не ограничивает его активность в реакции окисления водорода, так как доступная электрохимическая поверхность является высокой. Вместе с тем, для использования такого электрода на катоде ТЭ ПОМ этой поверхности недостаточно (3).



1 - Анод: «HiSPEC™ Pt40C»; $m_{SPt}=0,4 \text{ мг Pt /см}^2$; Катод: «HiSPEC™ Pt40C»; $m_{SPt}=0,4 \text{ мг Pt/см}^2$; 2 - Анод: С-Pt ($\alpha=0,19$; $\gamma=0,75$) / $m(\text{C+Pt})=0,19 \text{ мг/см}^2$; $m(\text{Pt})=0,085 \text{ мг/см}^2$; Катод: «HiSPEC™ Pt40C»; $m_{SPt}=0,4 \text{ мг Pt /см}^2$; 3 - Анод С-Pt ($\alpha=0,19$; $\gamma=0,75$); $m_{SPt}(\text{C+Pt})=0,19 \text{ мг/см}^2$; $m_{SPt}(\text{Pt})=0,085 \text{ мг/см}^2$; Катод С-Pt ($\alpha=0,26$; $\gamma=0,75$); $m_{SPt}(\text{C+Pt})=0,713 \text{ мг/см}^2$; $m_{SPt}(\text{Pt})=0,319 \text{ мг/см}^2$
Рисунок 5 – ВАХ МЭБ H_2 -воздушного ТЭ ПОМ. $T=43 \text{ }^\circ\text{C}$. Мембрана «Nafion» (50 мкм). ГДС: «Freudenberg H2315-C2», без увлажнения газов

В работе показано, что при нанесении промежуточного дисперсного подслоя на сажу происходит повышение активности и коррозионной стойкости катализатора катода на углеродном носителе. Также исследовались подслои на основе дисперсных оксидов титана и циркония. Исследования таких каталитических композиций в реакции восстановления кислорода в полуэлементе показали, что подслоем оксида титана оказался более эффективным. Найдены условия его синтеза в магнетроне в среде реакционного газа.

Магнетронный метод нанесения был исследован также для получения защитных покрытий на биполярных элементах с целью защиты их от коррозии и снижения поверхностного контактного сопротивления. Рекомендованы режимы получения защитных покрытий, например, на основе тонких пленок С-Pt, которые позволяют снизить потери напряжения в многоэлементной сборке ТЭ ПОМ и обеспечивают низкие токи коррозии в стандартных тестах. Такие режимы

реализуются при малой доле платины в композитной мишени и отсутствии реактивного газа (кислорода) в плазмообразующем газе. Композитные защитные покрытия на основе углерода с микродобавками платины (C-Pt) являются менее дорогими по сравнению с покрытиями на основе сплошных пленок благородных металлов.

В четвертой главе представлены результаты моделирования тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом и определены условия, при которых не используются внешние увлажнители реакционных газов, а реакционная вода отводится с увлажненным воздухом (рисунок 6). При рабочих температурах БТЭ, близких к температуре окружающей среды, для отвода теплоты требуется избыток воздуха, превышающий в 50-100 раз его стехиометрическое количество. Это создает возможность уноса с воздухом всей реакционной воды, высыхание мембраны и, как следствие, падение мощности БТЭ.

Введено понятие «единичный повторяющийся элемент» (ЕПЭ) батареи топливных элементов (рисунок 7).

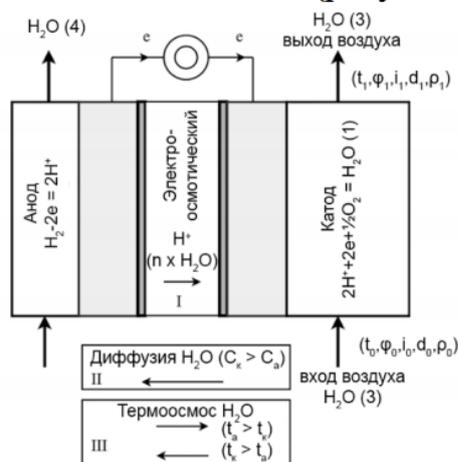


Рисунок 6 – Основные механизмы движения воды в одной ячейке ТЭ ПОМ

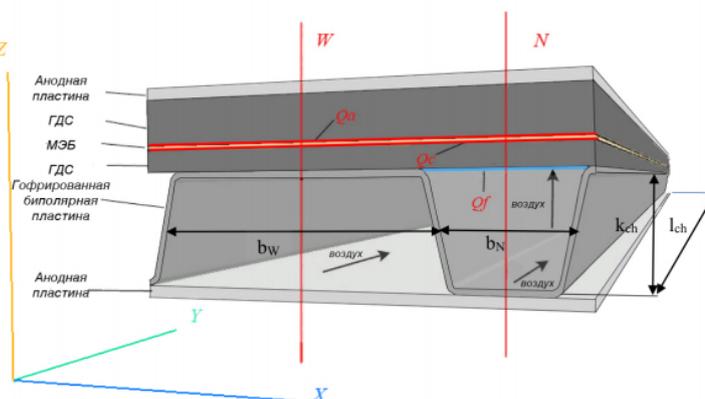


Рисунок 7 – Единичный повторяющийся элемент батареи ТЭ ПОМ с открытым катодом

Моделирование процессов при прохождении воздуха через асимметричные каналы биполярного элемента позволило найти распределение температуры в одной ячейке ТЭ ПОМ в пакете и определить влияние геометрии асимметричной гофрированной биполярной пластины на работу топливного элемента. Как видно из рисунка 7, воздух проходит через широкие каналы, отводит теплоту. В узких каналах гофры воздух подводит к катоду реакционный кислород и, кроме того, увлажняется реакционной водой. Для нахождения начальных условий моделирования и для верификации модели был проведен эксперимент на БТЭ мощностью 1,2 кВт, и для номинального режима измерены значения скорости, влажности и температуры воздуха на выходе из БТЭ.

Для комнатных температур входящего воздуха для отвода теплоты расход воздуха примерно в 67 раз превышает количество, необходимое для реакций на катоде по стехиометрии, при этом около 46% реакционной воды с катода удаляется в виде паров в увлажненном воздухе. Тепловыделения на аноде (Q_a), мембране (Q_m)

и катоде (Qc) экспериментально определяли в тестовой ячейке активной площадью 5 см² (FC-5-02 от Electrochem. Inc.) с использованием ион проводящих фитилей и определения поляризации анода, катода и омических потерь на мембране.

Все расчеты были выполнены с использованием программного обеспечения PHOENICS 2018. Общее описание тепломассопереноса в нашей системе дается формулой:

$$\frac{d(\rho\phi_i)}{dt} + \text{div}(\rho_i \cdot V_i \cdot \phi_i - \Gamma_{\phi_i} \text{grad}(\phi_i)) = S_i, \quad (1)$$

где $\frac{d(\rho\phi_i)}{dt}$ – нестационарный член; $\text{div}(\rho_i \cdot V_i \cdot \phi_i)$ – конвективный член; $\text{div}(\Gamma_{\phi_i} \text{grad}(\phi_i))$ – диффузионный член; S_i – источник свойства ϕ , t – время; ρ_i – плотность фазы i ; ϕ_i – это сохраняемое свойство фазы i , такое как энтальпия, удельный импульс массы, масса доля химической составляющей; V_i – вектор скорости фазы i ; Γ_{ϕ_i} – коэффициент диффузии свойства ϕ в фазе i .

Рассматривалась стационарная модель, и определены граничные условия и допущения. Результаты моделирования показывают (рисунок 8 – а), что после перекрытия вязкого пограничного слоя во входной области профиль скорости воздуха становится практически независимым от координаты Y , при этом температура воздуха (рисунок 8 – б) непрерывно растет по длине канала.

Профили скорости и числа Рейнольдса соответствуют ламинарному режиму течения воздуха, а изменение температуры в узком и широком каналах имеет особенности (рисунок 9). Сравнение результатов моделирования и верификационного эксперимента показало, что модель работает, если учтен сток теплоты Q_f на катоде за счет фазового перехода при увлажнении воздуха реакционной водой.

На рисунке 10-а показано распределение температурного профиля по длине (40 мм) единичного повторяющегося элемента (5 участков профиля вдоль координаты Y). Высота канала гофры - 1,05 мм, анодная пластина из титана (0,1 мм). Как видно, максимальная температура возникает на каталитическом слое катода, где наблюдаются максимальные перенапряжения при восстановлении кислорода и, следовательно, максимальные тепловыделения.

Значение температуры в этой точке по длине канала и градиенты температур от этой точки во многом определяют возможность фазового перехода реакционной воды в пар, также направление движения жидкой реакционной воды.

Как видно из i-d диаграммы воздуха (рисунок 11), если в БТЭ входит воздух с повышенной температурой, то повышается необходимый для отвода теплоты расход воздуха, при этом также растет его влагоемкость. Это может привести к потере реакционной воды в системе, в мембране и снижению ВАХ.

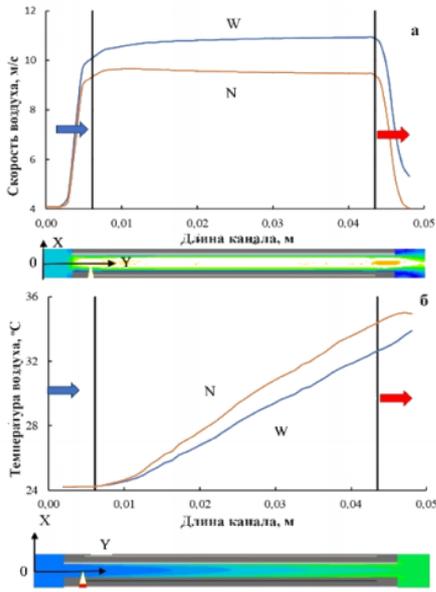
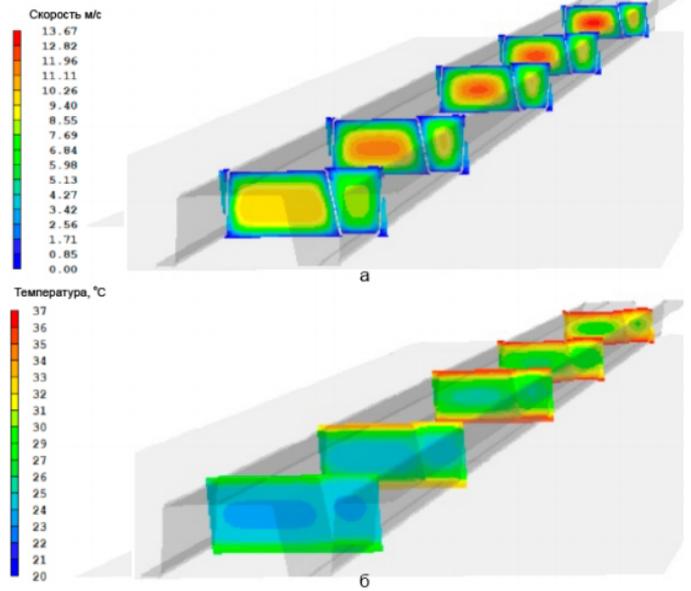


Рисунок 8 – Зависимость скорости (а) и температуры (б) воздуха по длине канала (Y) в середине узкого (сечение N) и широкого (сечение W) каналов биполярной пластины



а – скорость воздуха; б – температура воздуха. Рисунок 9 – Профили поперечного сечения в каналах биполярной пластины

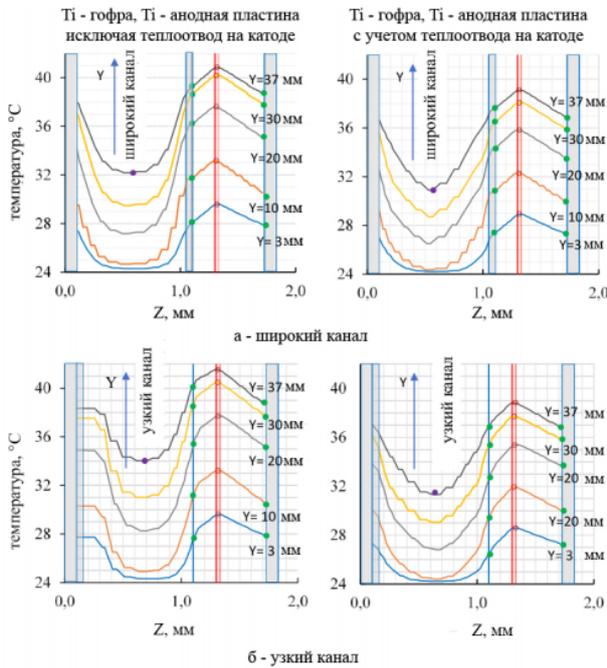


Рисунок 10 – Распределение температурного профиля по длине канала длиной по участку W ЕПЭ в середине широкого (а) и N участков в середине узкого (б) канала. $V_{\text{воздух}} = 4,1 \text{ м/с}$ (вход); Слева: исключая теплоотвод на катоде; $T_{\text{воздух}} = 24,2 \text{ °C}$ (вход); $Q_c = 0,24 \text{ Вт/см}^2$; $Q_a = 0,03 \text{ Вт/см}^2$; $Q_m = 0,03 \text{ Вт/см}^2$; Справа: с учетом теплоотвода на катоде $Q_f = - 0,04 \text{ Вт/см}^2$

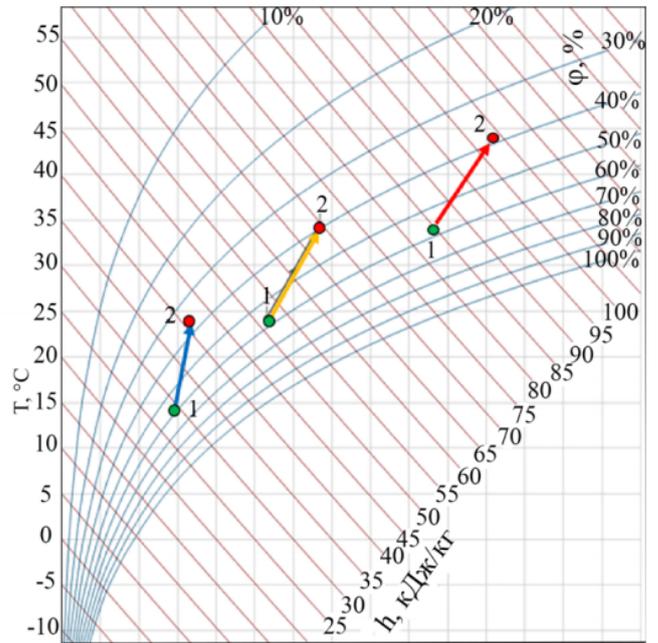
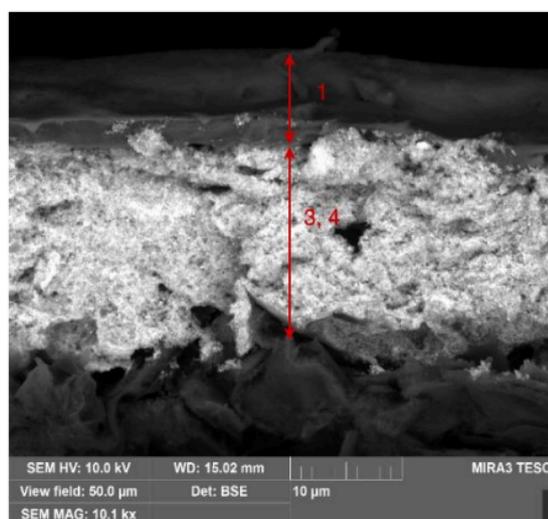


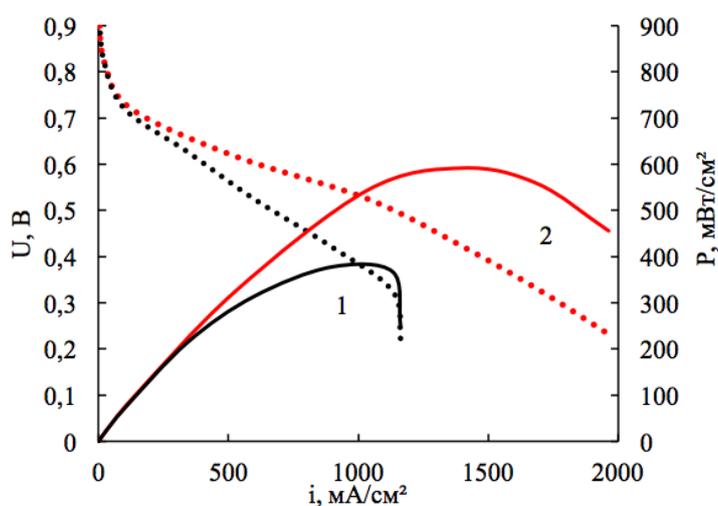
Рисунок 11 – Изменение параметров воздуха после прохождения через ЕПЭ в h-d диаграмме влажного воздуха. 1-вход в стек; 2- выход из стека; Вход: $T_{\text{воздух}} = 24,2 \text{ °C}$; (желтая стрелка); $T_{\text{воздух}} = 14,2 \text{ °C}$ (синяя стрелка); $T_{\text{воздух}} = 34,2 \text{ °C}$ (красная стрелка)

Моделирование позволило определить влияние геометрии каналов, а также материала анодной пластины (Ti и Al) на распределение профилей температур. Управление процессом отвода теплоты и контроль ее влагоемкости БТЭ, например, для БПЛА в различном климатическом диапазоне может быть результатом выполнения бортовых вычислений, учитывающих текущие измерения таких параметров как скорость, температура и влажность воздуха на входе и выходе БТЭ.

В пятой главе разрабатывается и испытывается МЭБ в составе модуля ТЭ ПОМ. Изготавливают мембранно-электродный блок, в котором электроды были сформированы комбинированным способом путем последовательного нанесения каталитических слоев методом ШТ и мембранного слоя, методом прямого осаждения иономера. Проникновение иономера в слой катализатора в процессе прямого осаждения мембраны приводит к увеличению области трехфазной границы между электролитом и слоем катализатора, к лучшей ионной проводимости на границе между каталитическим слоем и мембранным слоем и, в конечном итоге, к улучшению мощностных характеристик топливного элемента. На рисунке 12 продемонстрированы МЭБ в разрезе, где катализатор наносился на ГДС методом ШТ печати, а мембрана методом прямого осаждения иономера (ПНИ). Также МЭБ были протестированы в ячейке, вольт-амперные характеристики продемонстрированы на рисунке 13.



1 – мембрана; 2 – ГДС; 3,4 – каталитические слои
Рисунок 12 – Увеличенные РЭМ-изображения срезов МЭБ



1 – стандартный образец (мембрана «Nafion XL»),
2 – комбинированная технология (ШТ+ПНИ)
Рисунок 13 – Вольт-амперные и мощностные характеристики МЭБ, сформированных по базовой (УЗ) и комбинированной (ШТ+ ПНИ) технологии

Исследуются также некоторые критические режимы работы ТЭ ПОМ с открытым катодом, в которой отсутствуют увлажнители. Однако использование сухих газов может приводить к снижению характеристик топливного элемента. Это происходит из-за дефицита воды с анодной стороны топливного элемента, либо наоборот из-за ее переизбытка на катодной стороне мембраны. Таким образом, часть

активных центров катода может выходить из работы из-за их затопления и затруднения при подводе кислорода воздуха. В связи с этим в тестовой ячейке при измерении потенциала катода и анода исследованы некоторые критические режимы работы ТЭ ПОМ, в частности, режим «короткого замыкания» (около 10 мкс) с определенной скважностью (12-15 секунд), который помогает увлажнить мембрану и, таким образом, несколько повысить напряжение. Показано, что в этом режиме нивелируется постепенное повышение поляризации катода, и за счет КЗ перераспределяется вода, увлажняется мембрана и освобождаются каталитические центры. Другой проблемой при работе топливного элемента на неувлажненных газах является потеря воды мембраной и каталитическими слоями при нагреве. Нагретый газ (водород или воздух) может больше поглощать влаги. Однако, если со стороны катода это в определенной степени может иметь положительный эффект, т.к. с воздухом отводится часть реакционной воды, то со стороны анода потеря воды недопустима. Теряет воду иономер анодного катализатора, также анодная сторона мембраны. В связи с этим было изучено влияние нагрева ячейки не только на напряжение топливного элемента, но и потенциалов электродов (относительно ХСЭ) с подачей неувлажненных реакционных газов и большого избытка воздуха. Таким образом, можно симитировать реальные процессы в ТЭ ПОМ с открытой подачей воздуха при его сверх стехиометрическом расходе на катоде. На рисунке 14 показано, как изменяются эти параметры при нагреве измерительной ячейки.

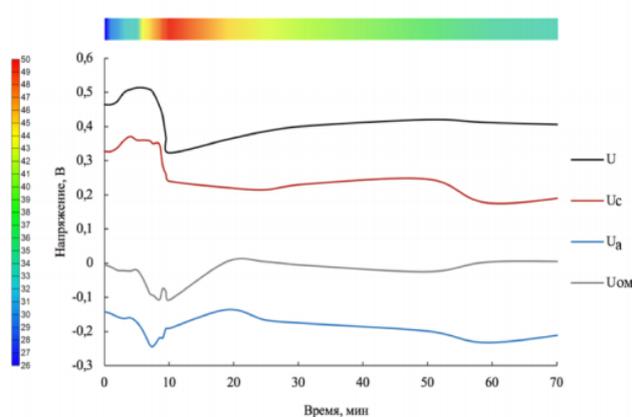
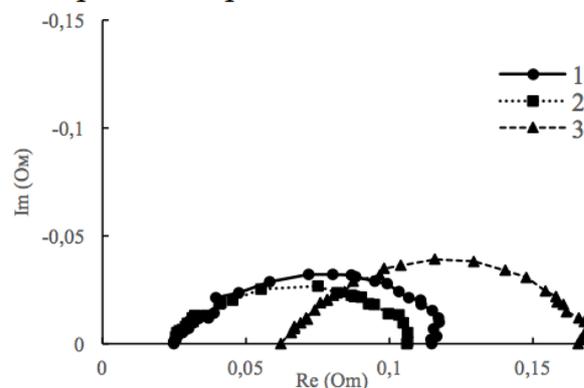


Рисунок 14– График зависимости напряжения от времени при нагреве тестовой ячейки



1– 27,8 °C; 2– 47,2 °C; 3–66,6 °C
Рисунок 15– Годограф импеданса МЭБ под током при нагреве ячейки (мембрана «Nafion 212»)

Как видно, при нагреве ячейки сначала повышается напряжение ТЭ за счет улучшения кинетики. Однако при достижении температуры около 50°C наблюдается резкий спад напряжения, также поляризация анода и катода.

Был измерен импеданс под током тестовой ячейки с МЭБ с мембраной «Nafion 212». Как видно из рисунка 15, нагрев ячейки до 66 °C приводит к тому, что мембрана ТЭ теряет воду, что приводит к повышению сопротивления мембраны (более чем в 2 раза). Также и повышается электрохимическая поляризация за счет потери иономера в каталитических слоях прежде всего на аноде. Кроме того, исследована способность различных типов протон проводящих мембран удерживать

воду при нагреве в условиях подачи неувлажненных реакционных газов и большом избытке воздуха, которые могут быть «критическими режимами» БТЭ ПОМ с открытым катодом. В одинаковых условиях испытаний МЭБ показано, что эта способность снижается в ряде исследуемых протонообменных мембран (в скобках указана температура спада): «Nafion XL» (69 °С) → «Nafion 211» (66 °С) → «Nafion 211» (54 °С) → «Aquivion E8705S» (42–45 °С). Мембраны «Nafion XL» и «Nafion 211» имеют меньшую толщину, и в них легче происходит переток воды с катода к мембране и аноду при термическом воздействии. Кроме того, мембрана «Nafion XL» дополнительно допирована нанодисперсными слоями оксида кремния. Мембрана «Aquivion E8705S» наиболее подвержена термическому воздействию и уже при 42–45 °С теряет воду. В данной главе приведены также характеристики энергосистемы на ТЭ ПОМ, в которой использованы электроды, полученные методом ШТ печати мощностью 0,5 кВт и 2 кВт. Все полученные при выполнении данной работы решения были апробированы сначала в 0,5 кВт стеке (рисунок 16), а затем в 2 кВт.

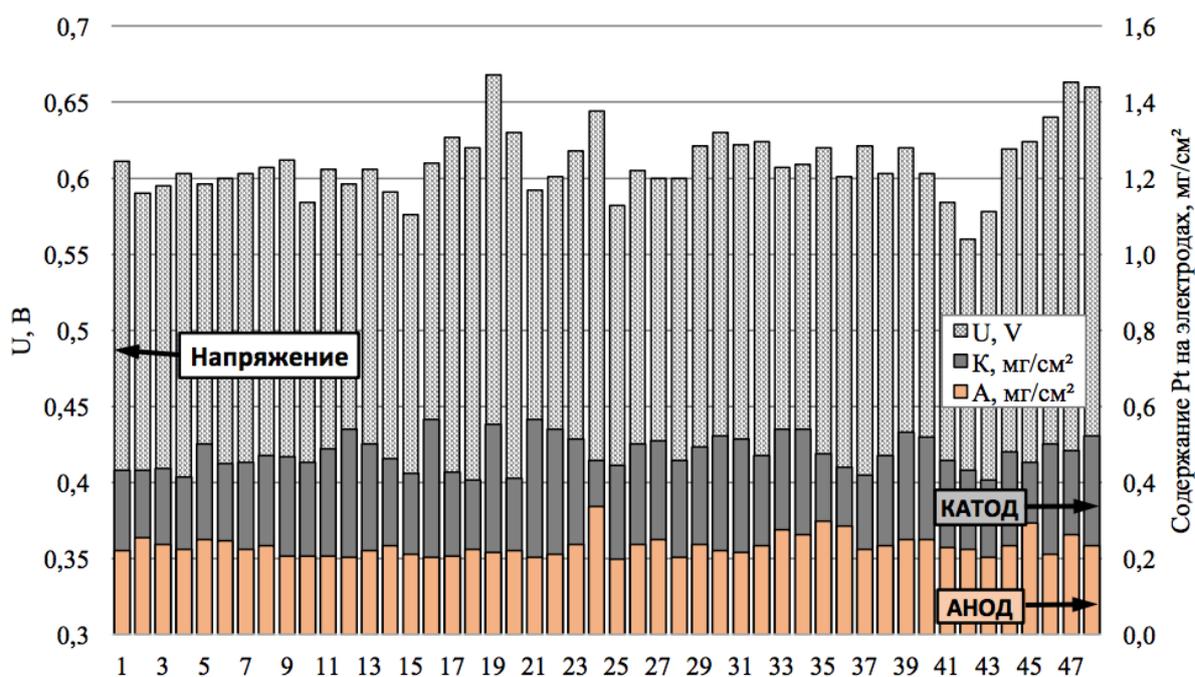


Рисунок 16 – Диаграмма распределения напряжения в БТЭ ШТ мощностью 0,59 кВт (48 ТЭ) при 28,8 В после 815 часов испытаний (электроды получены методом ШТ печати)

Так, энергосистема ТЭ ПОМ с открытой подачей воздуха для БПЛА показала улучшенные удельные массовые характеристики более 0,7 кВт·ч/кг, БТЭ имел удельную мощность около 1 кВт/кг (рисунок 17, 18).

Это стало возможным благодаря использованию каталитических покрытий на ГДС, защитных покрытий на гофрированных биполярных элементах, изготовленных из титана подобранной асимметричной формы гофры, отказа от внешних увлажнителей и нагревателей.



Рисунок 17 – БТЭ с прямой подачей воздуха «VM Power», состоящая из 144 топливных элементов, пиковая мощность 2 кВт



Рисунок 18 – Энергосистема 2 кВт на квадрокоптере

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод, и оптимизированы параметры получения электрокаталитических слоев на основе распыления композитных Pt-C мишеней с малым содержанием Pt (до $0,08 \text{ мг/см}^2$) и высокой каталитической активностью на аноде ТЭ ПОМ. Найдены условия формирования ($\gamma=0,25$, $\alpha=0,19$) нанодисперсного катализатора с низкой закладкой Pt и характерным доменом менее 2 нм.

Показано, что углерод за счет катодно-анодной обработки непосредственно в МЭБ может выполнять роль порообразователя в таких каталитических композициях и повышать их активность.

Предложена методика и составы каталитической пасты на основе пропиленгликоля для формирования электрокаталитического слоя ТЭ ПОМ с использованием высокотехнологичного метода шелкотрафаретной печати, не уступающего по активности традиционным методам.

Предложены методы синтеза защитных C-Pt и TiN покрытий титановых биполярных пластин с использованием магнетронного метода нанесения.

Проведено моделирование тепломассообменных процессов в ТЭ ПОМ с открытым катодом, обоснован выбор ассиметричной конструкции гофры биполярной пластины с подачей реакционного воздуха по узкому каналу гофры.

Показано, что за счет текущего измерения температуры и влажности входящего и выходящего воздуха в батарее топливных элементов можно контролировать процесс удаления реакционной воды и влагоемкость МЭБ.

Исследованы критические режимы работы ТЭ ПОМ с открытым катодом (режим короткого замыкания, кислородного голодания, нагрева), и выработаны практические рекомендации по обеспечению устойчивой работы энергосистемы.

Результаты исследования апробированы в энергосистеме ТЭ ПОМ с открытым катодом для БПЛА, и достигнута высокая удельная мощность БТЭ (1 кВт/кг).

Содержание диссертации изложено в следующих работах:**Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ**

1. Nefedkin, S. I. Pt- and Ir-based disperse catalysts synthesized in a magnetron for water electrolyzers with a solid polymer electrolyte / S. I. Nefedkin, M. A. Klimova, E. A. Kolomeitseva, M. K. Klochnev, E. E. Levin, O. A. Petrii // Russian Journal of Electrochemistry – 2017 – V. 53 (3), P. 284-291.
2. Климова, М. А. Исследование защитных покрытий на титановых биполярных пластинах топливных элементов с твердым полимерным электролитом / М. А. Климова, С. И. Нефедкин, Е. А. Коломейцева, А. В. Чижов, Р. Г. Болдин, С. Б. Симагин, А. Н. Фокин // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) – 2020 – С. 101-114.
3. Нефедкин, С. И. Отечественные технологии и наноструктурные материалы в энергосистемах высокой удельной мощности на базе водород-воздушных топливных элементов с прямой подачей воздуха / С. И. Нефедкин, В. Е. Гутерман, А. А. Алексеенко, С. В. Беленов, А. В. Иваненко, М. А. Климова, В. И. Павлов, С. В. Панов, К. О. Паперж, С. В. Шубенков // журнал "Российские Нанотехнологии" – 2020 – Т. 15 – № 3, С. 126–134.
4. Климова, М.А. Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии / С.И. Нефедкин, А.О. Барсуков, М.И. Мозгова, М.С. Шичков М.А. Климова // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE) – 2019 – С. (16-18):12-26.

Публикации в других изданиях

5. Климова, М. А. Моделирование массообменных процессов в стеке топливных элементов с открытым катодом / М.А. Климова, С.И. Нефедкин, В.С. Глазов // Энергосбережение — теория и практика: Труды Девятой Международной школы-семинара молодых ученых и специалистов (Москва, 5—12 октября 2018 г.) — М.: Издательский дом МЭИ, 2018. — С. 452-453
6. Бочаров, Г. С. Синтез массивов углеродных нанотрубок с варьируемой плотностью / Г. С. Бочаров, М. С. Егин, А. В. Елецкий, М. А. Климова, С. И. Нефедкин // Вестник МЭИ – 2020 – № 1. С. 67-72.
7. Агапов, К. В. Повышение стабильности работы и долговечности энергоустановки на топливных элементах / К. В. Агапов, Д. О. Дуников, М. А. Климова, К. Д. Кузьмин // Тепловые процессы в технике – 2019 – Т. 11, №5. – С. 233–242.
8. Нефедкин, С. И. Синтезированные в магнетроне катализаторы Pt-C/C и Pt-Ni/C для твердополимерных топливных элементов / С. И. Нефедкин, М. А. Климова, А. Н. Фокин, Е. А. Коломейцева // Тезисы докладов – Московская область, г. Черноголовка, 13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» – 2016 – С. 142.
9. Нефедкин, С. И. Использование составных мишеней магнетрона для получения катализаторов электрохимических устройств / С. И. Нефедкин, М. А.

Климова, А. Н. Фокин, Е. А. Коломейцева // Тезисы докладов – Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» – 2015 – С. 25.

10. Климова, М. А. Смешанные катализаторы в виде частиц Pt и Ir, синтезированные в магнетроне для EWPFC / М. А. Климова, С. И. Нефедкин, Е. А. Коломейцева, М. К. Клочнев, О. А. Петрий, Э. О. Левин // Тезисы докладов – Москва, 10-го Международного Фрумкинского симпозиума по электрохимии– 2015. – С. 177.

11. Nefedkin, S. Modular PEM FC power system for UAVs / S. Nefedkin, S. Shubenkov, M. Chaika, S. Panov, V. Pavlov, P. Zakharov, M. Klimova, A. Ivanenko // European Hydrogen Energy Conference – Costa del Sol, Spain – 14-16th March 2018 – P. 297-298.

12. Климова, М. А. Исследование синтезированных в магнетроне защитных покрытий биполярных пластин топливных элементов с твердым полимерным электролитом / С. И. Нефедкин, М. А. Климова, А. Н. Фокин, Е. А. Коломейцева, М. К. Галкина, А. А. Андреев // Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – Суздаль, Владимирская область – 25-29 июня 2017.

13. Климова, М. А. Моделирование процессов тепломассообмена при работе стека ТПТЭ с прямой подачей воздуха / С. И. Нефедкин, М. А. Климова, В. С. Глазов // Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – 17-21 июня 2018 – Суздаль, Владимирская область – С. 148.

14. Климова, М. А. Исследование составляющих напряжения топливного элемента PEM FC в «критических» режимах работы / М. А. Климова, Р. Г. Болдин, А. В. Чижов, С. И. Нефедкин // Шестая Всероссийская конференция с Международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 23 – 27 июня 2019 – г. Черноголовка – С. 221-213.

15. Климова, М. А. Исследование защитных покрытий биполярных пластин топливных элементов с твердым полимерным электролитом / М. А. Климова, Р. Г. Болдин, А. В. Чижов, А. В. Рябухин, С. И. Нефедкин // XXVI Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» – 2020 – С. 713.

16. Нефедкин, С.И. Разработка энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с высокими удельными характеристиками / С.И. Нефедкин, А.В. Иваненко, В.И. Павлов, С.В. Панов, С.В. Шубенков, М.А. Климова, А.В. Рябухин // Седьмая Всероссийская конференция с Международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – 2020–г. Черноголовка – С. 32-34