

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034358**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.30

(21) Номер заявки
201400738

(22) Дата подачи заявки
2012.12.20

(51) Int. Cl. **H01M 8/02 (2006.01)**
H01M 8/12 (2006.01)
H01M 8/24 (2006.01)

**(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПЛАНАРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И БАТАРЕЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ЕГО ОСНОВЕ, СПОСОБ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕМЕНТА И БАТАРЕИ И ФОРМА ДЛЯ
РЕАЛИЗАЦИИ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕМЕНТА**

(31) **11 010 138.3**

(32) **2011.12.22**

(33) **EP**

(43) **2015.04.30**

(86) **PCT/IB2012/002774**

(87) **WO 2013/093607 2013.06.27**

(56) **US-A1-2009042076**
EP-A1-0505186
US-A1-2011253548
JP-A-1251562
EP-A1-1429405
DE-A1-102009003074
WO-A1-2005117192

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

**ЛИПИЛИН АЛЕКСАНДР
СЕРГЕЕВИЧ; ЛИПИЛИНА
ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА (RU)**

(57) Изобретение относится к измененной планарной ячейке с твердоокисным электролитом, газодиффузным анодом, катодом, электронопроводящим металлическим или оксидным токопроводом и источником тока и газа. Твердый электролит ячейки находится в виде гофрированной пластины, состоящей из гофров. В поперечном сечении гофрированные пластины составляют равнобокую трапецию одинаковой высоты без большего нижнего основания с отверстиями. Отверстия сформированы на одной стороне в верхней части каждого гофра и служат для подачи одного из реагентов, например топлива в случае топливного элемента. Гофры связаны друг с другом в их основаниях, чтобы сформировать газопространственные каналы ячейки. Газопространственные каналы выполнены в виде перевернутых равнобоких трапеций без большего верхнего основания и углом α в их меньшем основании от 0,1 до 89,9°. Гофрированная пластина связана с двумя противоположными стенками, передней стенкой и задней стенкой. Последняя расположена перпендикулярно гофрам пластины и, таким образом, равной высоты, и снабжена отверстиями. Отверстия в одной стенке используются для ввода второго реагента, например, воздуха в случае топливного элемента, в каждый канал электродной среды в виде перевернутых равнобоких трапеций без большего верхнего основания, и отверстий в другой противоположной стенке для вывода гипоксической смеси. На одной стороне пространственных газовых каналов в поперечном сечении равнобокой трапеции без большего нижнего основания гофрированная пластина опорного твердого электрода покрыта электродом, например, никель-металлокерамическим анодом в случае топливного элемента. На стороне пространственных газовых каналов электродной среды, которые сформированы в виде перевернутых равнобоких трапеций без большего верхнего основания, пластина покрыта вторым противоположным электродом, например, катодом на основе манганита лантана стронция. Металлический газоподвод коробчатого типа с рядом отверстий обеспечивает подвод реагентов и отвод продуктов реакции. При этом ширина и длина газопровода совпадают с шириной и длиной элемента. Эти отверстия соответствуют отверстиям в верхних частях гофров ячейки, которые составляют в поперечном сечении равнобокую трапецию без большего нижнего основания, и герметично соединены с ними по периметру отверстий. Газонепроницаемое пространство сформировано в планарной ячейке для реагента, вводимого через трубу для его равномерного распределения через газопространственные каналы и для выхода выхлопных газов через выходной газовый коллектор, который повернут на 180° относительно вертикальной оси и по периметру герметично соединен с керамической частью. Плоские поверхности газовых трубопроводов, снабженных отверстиями, соединены с электродами. Они одновременно используются в качестве токовых коллекторов, а трубы используются в качестве токовых выводов планарной ячейки.

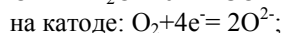
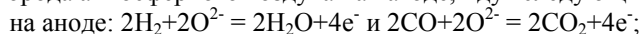
B1**034358****034358****B1**

Область техники

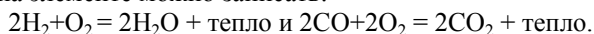
Настоящее изобретение относится к высокотемпературным электрохимическим устройствам (ЭХУ) с твердым электролитом, например, электрохимическим генераторам (топливным элементам), электролизерам, конвертерам, насосам и т.п. устройствам. Изобретение, в частности, относится к конструкции планарных элементов таких устройств, к конструкции батарей любого ЭХУ с газовыми коллекторами для по меньшей мере одного из реагентов, например топлива, и к способу изготовления планарного элемента и батареи такой конструкции.

Уровень техники изобретения

Известны наиболее сложные ЭХУ - твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию. Такое электрохимическое преобразование имеет более высокую электрическую эффективность (КПД), чем традиционная выработка энергии, например, на тепловых электростанциях. Кроме того, электрохимическое преобразование является экологически более чистым, поскольку при этом снижены выбросы парниковых газов. Единичный твердооксидный топливный элемент состоит из трех основных и обязательных частей: твердого электролита, анода и катода, а также так называемого интерконнекта. Твердый электролит чаще всего выполняется на основе проводящего ионы кислорода диоксида циркония. Анод и катод являются электронопроводящими. Интерконнект состоит, как правило, из плоских пластин и служит для соединения элементов в батарею. Традиционным топливом ТОТЭ является синтез-газ, который производится из любых ископаемых или синтезированных углеводородов, биогаза, отходов жизнедеятельности, и состоит главным образом из водорода и монооксида углерода. При использовании синтез-газа в качестве топлива на аноде и окислителя в виде кислорода атмосферного воздуха на катоде, идут следующие реакции:



Суммарные реакции на элементе можно записать:



В традиционных ТОТЭ в качестве твердого электролита используют керамику диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). В качестве анода служит никелевый кермет Ni-YSZ, в качестве катода - манганит лантана стронция (LSM). Напряжение единичного элемента составляет около одного вольта. Для увеличения напряжения элементы собирают в батареи с последовательным электрическим соединением. Для соединения элементов в батарею по току обычно используют токопроходы (интерконнект), обладающие электронной проводимостью: керамические, например, из хромита лантана стронция, или металлические, например, из высокохромистых сталей типа Crofer 22 APU.

Поскольку все компоненты находятся в твердом состоянии, ТОТЭ могут иметь различные геометрические формы.

Известны элементы-аналоги, использующиеся в электрохимических устройствах, например, высокотемпературных топливных элементах с несущим твердым оксидным электролитом на основе диоксида циркония, имеющие планарную, трубчатую или блочную конструкции твердого электролита как с нанесенными газодиффузионными анодом и катодом, так и с несущим катодом, анодом и токовым коллектором. Блочные конструкции объединяют в себе положительные свойства трубчатой и планарной конструкций. Впервые в СССР они появились в конце 50-х годов прошлого века (Авторское свидетельство СССР № 121169 приоритет 18.11.1957 года).

Известный аналог единичных элементов и батареи достаточно полно описан в монографиях ("Высокотемпературный электролиз газов" М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин, ISBN 5-02-001399-4, М: Наука, 1988, 232с; "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells" N.Q. Minh, T. Takahashi, Elsevier, 1995, p. 366). На рис. 9.27. стр. 268 в 9-ой главе последней книги описана конструкция единичного элемента, которая может быть выполнена как в виде плоского листа, так и в виде гофрированной пластины. В первом случае используется гофрированный токопроход, во втором случае - токопроход в виде плоской пластины. По мнению авторов, неотъемлемой частью конструкции элемента и батареи должны являться узлы подачи и распределения подводимым к ним реагентов и отведения продуктов реакции (газопроводы) и токоподводы. Без них элементы, батареи и ЭХУ не смогут функционировать. Кроме того, без них невозможно оценить удельные характеристики, например, кВт/л; кВт/кг, необходимые для сравнения конструкций и определения области их применения.

Известен способ изготовления трубчатого электролита (см. DE 102010001988 A1), при котором массу электролита впрыскивают в полость между литым сердечником и формой. Способ предусмотрен для формирования трубчатых ТОТЭ, а точнее, полуэлементов, т.е. тонкослойного элемента и токового коллектора -интерконнектов на более толстом несущем твердом электролите. Поскольку, согласно фиг. 2, масса электролита (10а) заполняет полость (12) металлической формы, причем эта полость образуется металлическим сердечником (13) и разъемной пресс-формой для литья под давлением (11а, 11b) вдоль формируемого элемента, толщина электролита не может быть менее 100 мкм. Форму открывают, разнимая две ее части, а сердечник вынимают путем растворения основы. Конкретные параметры для впрыскивания массы электролита, а также толщина образующегося твердого электролита в источнике не указываются.

Из документа WO 00/69008 A1 известен топливный элемент с многослойной структурой полуэлемента, состоящего из слоя твердого электролита предпочтительной толщиной от 15 до 25 мкм и несущего электрода, например, анода Ni/YSZ, предпочтительной толщиной менее 500 мкм и оптимально 300 мкм, изготавливаемых не по отдельности. Кроме того, между ними должен быть выполнен еще один слой на основе оксида Mn, в частности, с предпочтительным содержанием металла от 0,1 до 5% (атом.). Этот промежуточный слой нужен для того, чтобы не допустить мартенситных фазовых превращений тетрагонального твердого электролита на основе ZrO_2 с содержанием Y_2O_3 менее 5% (мол.) в моноклинную структуру во время процесса формирования структуры с нагреванием и охлаждением до 1400°C, потому что такие превращения сопровождаются пространственными изменениями и разрушениями. Для образования структуры полуэлемента получают тонкослойные пленки методом пленочного литья и формируют промежуточный слой (на основе оксида Mn) методом воздушного распыления или иным экономически эффективным регулируемым способом. В источнике не раскрывается ни впрыскивание в форму для литья, ни последующая деформация несущей структуры. Кроме того, не указываются какие-либо конкретные этапы способа и технологические режимы. При этом данные структуры можно рассматривать только под микроскопом, а об их влиянии на электрохимические свойства ТОТЭ можно только догадываться, и то при условии, что эти структуры в принципе воспроизводимы при изготовлении топливных элементов.

Документ WO 2009/014775 A2 раскрывает топливный элемент с металлическим несущим слоем, получаемым методом изготовления пленок поливом, литья под давлением или аналогичным методом из смеси металлического порошка, связующего и порообразователя. После испарения порообразователя металлический порошок спекают для получения твердого слоя. Этот патент охраняет структуру многослойной композиции (пп.1-27 формулы), содержащей многочисленные компоненты и материалы, используемые в ТОТЭ. Патент охраняет также способ получения этих структур (пп.28-61 формулы). Однако эту структуру можно рассматривать только под микроскопом. Горячее распыление шликера в форму для литья не раскрывается.

Наиболее близким аналогом и прототипом изобретения является конструкция по патенту US 2009/0042076 A1, опубликованному 12.02.2009 г., Modified Planar Cell (MPC) and Stack based on MPC (Modified Planar Cell (MPC) and Stack based on MPC), Filed on August 8, 2007 US Patent and Trademark Office Serial No. 11/889062).

Этот патент описывает единичный элемент ТОТЭ волнообразной архитектуры и батарею, состоящую из таких единичных элементов. Однако в патенте называется лишь одна возможная технология изготовления керамической заготовки из электролита YSZ для элемента согласно описанному способу с последующим нанесением электродов посредством нанесения покрытия.

При изготовлении ЭХУ, и в частности ТОТЭ, в качестве твердого электролита наиболее часто используют тонкий слой керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ) или скандием (ScSZ), а также альтернативные твердые электролиты на основе оксида церия или на основе галлата лантана. Основным преимуществом планарной конструкции по сравнению с трубчатой является высокая плотность упаковки элементов в батарее (высокое отношение рабочей поверхности к объему (S/V - ($см^2/см^3$) или $1/см$). Один из компонентов электрохимического элемента (катод, твердый электролит, анод) отвечает за механическую прочность элемента. В этом случае элементы одной и той же конструкции могут быть выполнены с несущим электролитом, когда за механическую прочность отвечает твердый электролит, имеющий большую, чем функциональную (необходимую) толщину. При этом у твердого электролита есть несущий анод (чаще всего из никелевого кермета - Ni+YSZ) или катод (из манганита лантана стронция - LSM), имеющие соответственно большую толщину.

Наиболее целесообразным и экономически выгодным для стационарного применения электрохимических устройств является передача функции механической прочности токовому коллектору, состоящему из пористой металлокерамики. Очень часто для ЭХУ соединения элементов в батарею используют керамический или стальной токопровод, который на контактирующих поверхностях, обращенных к различным электродам, имеет покрытия из материалов этих же электродов.

К наиболее известным способам формирования плоских и трубчатых элементов относятся шликерное литье (из водной суспензии порошкового материала) в гипсовые формы, литье тонких пленок из шликеров на основе бутираля (Tape Casting (аналог)) и горячее литье элементов из шликеров на основе парафина (горячей парафиновой суспензии порошкового материала) в холодную стальную форму (прототип). В последнем случае керамическую заготовку конструкции элемента формируют из порошка, например, YSZ, методом керамического литья под давлением (ceramic injection molding - CIM) в металлическую форму, а затем спекают до плотного состояния (<http://www.solidcell.com>).

К недостаткам аналогов и прототипа планарных конструкций следует отнести сложность герметичного соединения газовых коллекторов на входе и выходе реагентов в элементе и батарее, а также достаточно большую длину швов герметичного соединения элементов по отношению к рабочей площади ($1/S$ - $см/см^2$ или $1/см$). Поскольку для таких конструкций необходимо герметичное соединение разнородных материалов, это не только усложняет изготовление элементов, но и снижает надежность ЭХУ в целом и уменьшает срок службы.

К недостаткам способа относится невозможность изготовления элементов с минимальным воспроизводимым внутренним (воспроизводимой толщиной стенки элемента и с толщиной стенки менее 0,4-0,5 мм). В принципе, прототип способа на известном и используемом в электронной промышленности оборудовании позволяет получать изделия с более тонкими стенками, чем 0,1-0,2 мм (литые керамические конденсаторы). Однако их геометрия и размеры в единицы мм не отвечают требованиям к высокотемпературным электрохимическим элементам с минимальной рабочей площадью 75-100 см².

Изложение сути изобретения

Технической задачей изобретения является устранение названных выше недостатков элементов, батареи, способа изготовления предлагаемой конструкции элементов и формы.

Модифицированная планарная конструкция элемента и батареи с газовыми коллекторами призвана объединить главные преимущества планарной и трубчатой конструкций, и обладает более высокой плотностью упаковки по сравнению с планарной конструкцией, а также конструктивным газоплотным разделением анодного и катодного газовых пространств по сравнению с трубчатой конструкцией.

Настоящее изобретение содержит модифицированный планарный элемент с твердым электролитом, анодом и катодом, причем твердый электролит, анод и катод образуют волнообразную пластину, состоящую из волн, образующих каналы в виде равнобоких трапеций одинаковой высоты или без большего нижнего основания для одного реагента и каналы в виде перевернутых равнобоких трапеций без большего верхнего основания для другого реагента (фиг. 1).

Если в настоящей заявке используются обозначения "верхнее", "нижнее", "вертикально" и т.п., они служат только для объяснения соответствующего предмета посредством конкретного пространственного расположения, представленного, например, в фигурах чертежей. При таком условном расположении плоскость упомянутой выше пластины расположена, как правило, горизонтально. Это не задает строгие рамки и не исключает какого-либо определенного пространственного расположения предметов согласно изобретению в общем. Указания на "вертикальность" и т.п. относятся, в общем, к плоскости, описываемой выше названной пластиной.

За счет трапециевидного выполнения каналов для реагентов удается достичь упрощения процесса изготовления описанного планарного элемента. Это, в свою очередь, ведет к улучшению функциональных свойств за счет более равномерной толщины слоя задействованных компонентов и к повышению механической прочности.

Угол между боковыми сторонами трапеций каналов к соответствующему основанию у планарных элементов согласно изобретению может находиться, как правило, в интервале от ок. 0,1° до ок. 89,9°. В частности, этот угол может составлять более ок. 0,5°, более ок. 1,0°, более ок. 2,0° или более ок. 5,0°.

Кромки волнообразной пластины выполняют, предпочтительно, скругленными во избежание острых углов сгиба с соответствующими нагрузками на материал.

Твердый электролит может, в частности, представлять собой или содержать твердый оксид.

Кроме того, модифицированный планарный элемент содержит, предпочтительно, токопровод для соединения частей планарного элемента с обеспечением электрической проводимости. При этом токопровод может быть, в частности, металлическим или оксидным.

Кроме того, модифицированный планарный элемент содержит также, предпочтительно, токогазопровод для подвода требуемых реакционных газов или отвода продуктов реакции, а также для снятия вырабатываемого тока. Токогазопровод является, предпочтительно, электропроводящим.

Для достижения достаточной устойчивости волнообразная пластина планарного элемента, в общем, выполняется несущей. При этом допустимой нагрузки можно достичь совместно за счет нескольких компонентов (твердого электролита, анода, катода и/или токопровода). По меньшей мере, один из этих компонентов, предпочтительно, выполнен автономно несущим (т.е. снабжен слоем достаточно высокой толщины), в то время как остальные компоненты являются, предпочтительно, не несущими сами по себе.

Каналы волнообразной пластины закрыты, предпочтительно, боковыми стенками и/или поверхностями сверху и/или снизу. При этом для подвода или отведения реагентов в боковых стенках, поверхностях снизу и сверху и/или в основаниях трапеций каналов могут быть выполнены отверстия, сообщающиеся с соответствующими отверстиями газовых коллекторов или других модифицированных планарных элементов (в батарее планарных элементов). Боковые стенки, поверхности сверху и/или снизу являются, предпочтительно, частями других компонентов, например, газовых коллекторов или токопроводов.

Согласно варианту осуществления изобретения каналы модифицированного планарного элемента могут быть также открытыми сверху или снизу у большего основания трапеции, чтобы обеспечить возможность вступления в прямой контакт с реакционным газом, например, воздухом (фиг. 10 и фиг. 11).

Во время работы топливо проходит через каналы планарного элемента. Для подвода топлива или отведения его остатков может быть предусмотрен входной газовый коллектор и/или выходной газовый коллектор. При этом выходной газовый коллектор, предпочтительно, повернут на 180° относительно оси входного газового коллектора. Это означает, что выходной газовый коллектор собирает газы с одного конца каналов, противоположного концу, у которого входной газовый коллектор вводит в каналы топливный газ. За исключением своего повернутого или зеркального расположения, входной газовый коллектор и выходной газовый коллектор могут, предпочтительно, иметь одинаковую конструкцию.

Выполненные в волнообразной пластине планарного элемента каналы должны быть, как правило, замкнутыми со своей верхней или нижней стороны. Это может быть достигнуто, например, за счет плоской поверхности газового коллектора, размещенного на каналах и/или под каналами. Кроме того, такая плоская поверхность газового коллектора предпочтительно может быть связана с электродами пластины, чтобы одновременно действовать как токовый коллектор и как токовая клемма планарного элемента.

Как правило, анод и/или катод модифицированного планарного элемента являются газодиффузными.

Анод и катод модифицированного планарного элемента расположены, как правило, с разных сторон и/или на разных поверхностях волнообразной пластины, причем между ними размещен твердый электролит, а вместе они образуют электрохимический элемент.

Волнообразная пластина модифицированного планарного элемента может иметь ровно один анод и/или ровно один катод.

Однако в варианте исполнения планарного элемента предусмотрено несколько пар разноименных электродов (т.е. анодов и катодов), причем в каждой паре они расположены вдоль, по меньшей мере, одного канала волнообразной пластины (анод и катод на разных поверхностях стенки канала). В этом случае за счет подходящего электрического последовательного соединения образованных таким образом элементов в планарной конструкции могут возникать более высокие напряжения. Электроды предпочтительно расположены со сдвигом по разные стороны твердого электролита, так что они могут быть связаны посредством интерконнекта (фиг. 7, поз. 22) через твердый электролит.

В предпочтительном варианте осуществления имеется, по меньшей мере, два катода и, по меньшей мере, два анода, представляющие собой электрохимические элементы, связанные между собой последовательно по току. При этом соединение осуществляется предпочтительно через токопровод (интерконнект), точно или по всей ширине/длине соединяет анод с катодом последующего элемента.

Несколько модифицированных планарных элементов могут быть по желанию объединены в батарею. При этом сборка может осуществляться во всех направлениях, т.е. в частности, в поперечном направлении (с увеличением числа каналов, ср. фиг. 10), в продольном направлении (с удлинением каналов, ср. фиг. 11), и/или по высоте (перпендикулярно плоскости волнообразной пластины, ср. фиг. 6). В этих случаях необходимо обеспечить подходящее совмещение газового коллектора и токопроводов.

Изобретение предлагает новое конструктивное строение единичного твердооксидного элемента, использует основной принцип планарной конструкции ТОТЭ, а именно последовательность частей батареи: анод, электролит, катод, а также токопровод, и представляет новую модификацию строения элемента. Таким образом, настоящая конструкция представляет собой модифицированный планарный твердооксидный топливный элемент. При этом улучшаются механические и электрические свойства элемента, т.к. прямоугольная структура газовых каналов с концентрирующимися на углах механическими напряжениями и с утончением электродов на прямоугольном ребре была заменена. Это утончение ведет к увеличению внутреннего сопротивления элемента и батареи. При этом большое количество стенок твердого электролита приводит также к повышению плотности упаковки и улучшению удельных характеристик элемента. Для выравнивания межполостного давления и скорости потоков, например, в ТОТЭ топлива и воздуха, сечение воздушного канала должно быть больше более чем в два раза. Точно так же отличаются сечения отверстий ввода реагентов и вывода продуктов реакции.

В этом случае предлагаемая конструкция обеспечивает равномерное распределение газовых потоков как между элементами, так и вдоль поверхности электродов каждого элемента.

Авторы предлагают также способ формирования заявляемой конструкции. Предлагаемая конструкция состоит из, по меньшей мере, одной трехслойной пленки (анод - электролит - катод) для волнообразной электрохимической части элемента и для соединенных с ней передней и задней стенками из пленки электролита или из конструкционного материала для плоских перфорированных передней и задней стенок, через которые подается один или оба реагента. При этом газовый коллектор может размещаться либо с верхней и нижней стороны элемента (в случае соединения элементов в батарею вдоль своей вертикальной оси), либо с передней и задней его стенок для одного или обоих реагентов. Такой вариант исполнения элемента позволяет осуществлять не только параллельную подачу окислителя, но и, по сравнению с прототипом, параллельную подачу топлива в батарею. Это улучшает равномерность подачи реагентов и равномерность межполостного давления. В результате больше не требуется ограничивать количество элементов в батарее. При этом выбранный авторами способ формирования тонкопленочного элемента с функциональными толщинами слоев также ведет к уменьшению внутреннего сопротивления элемента, увеличению их плотности упаковки и улучшению удельных характеристик элемента и его энергоэффективности.

Другой вариант исполнения батареи предполагает, что твердый электролит имеет многоканальную конструкцию элемента. Разноименные электроды единичных элементов нанесены на каждую стенку каналов или группу каналов, и соединяют последовательно по току. Такое техническое решение позволяет:

при той же материалоемкости получать батарею более высокого напряжения и генерирующую меньшие электрические токи,

соединять батареи в стеки вдоль горизонтальной оси, при этом отпадает необходимость в традици-

онных плоских интерконнектах,

увеличить площадь единичных элементов за счет увеличения длины каналов.

В результате сохраняется электрическая эффективность.

Такой вариант исполнения конструкции батареи также допускает дополнительное повышение генерируемого напряжения, увеличивая количество элементов, расположенных на стенке канала (более одного).

Авторы предлагают способ формирования заявляемой конструкции методом горячего литья в стальную форму. При этом используются более высокие скорости для шликерного литья. Используемая форма обеспечивает изготовление модифицированных планарных элементов с подвижными трапециевидными пластинами в зоне заливки.

Другим вариантом осуществления способа формирования тонкопленочного ЭХУ с функциональными значениями толщины всех компонентов является технология литья пленки (Tape Casting).

Следует указать на то, что все признаки вариантов осуществления изобретения, упоминаемые в пунктах формулы или в примерах осуществления в сочетании с другими признаками, имеют также самостоятельное значение и поэтому могут стать предметом пункта формулы изобретения независимо от других признаков, совместно с которыми они упоминаются.

Описание примеров осуществления

Изобретение более подробно объясняется с помощью примеров осуществления, приведенных на чертежах фиг. 1-11.

Модифицированный планарный элемент изображен на фиг. 1. Модифицированный планарный элемент содержит несущий твердый электролит 1 и электроды, катод 2 и анод 3. Рабочая часть планарного элемента выполнена в виде волнообразной пластины, имеющей, по меньшей мере, три слоя. Трехслойная пластина состоит из Л-образных волн 4 одинаковой высоты. Волны 4 соединены между собой в нижней части плоскими соединителями 6, которые образуют **Г**-образные газовые пространства - каналы между волнами 4. Каждая Л-образная волна 4 в сечении представляет равнобокую трапецию без нижнего основания и соединяется с соседними Л-образными волнами 4 плоскими соединителями 6. При этом возникают **Г**-образные газовые пространства в виде перевернутых равнобоких трапеций без большего основания, открытые сверху в сечении.

Для формирования газовых каналов системы равномерного газоснабжения и съема генерируемого тока, например, во время работы ЭХУ в режиме топливного элемента, активная электрохимическая часть элемента соединена с входным и выходным (выпускным) газовыми коллекторами 16 и, соответственно, с трубами 17 для подачи топлива и отвода продуктов реакции. Если трубы 17 изготовлены из металла, они одновременно служат в качестве токосъемов (клемм) планарного элемента. Трубы 17 размещены в коробчатых газовых коллекторах 16 и имеют отверстие для обеспечения равномерного распределения газовых потоков реагента в планарном элементе по отверстиям 9. Трубы 17 соединены механически и электрически с газораспределительной пластиной с отверстиями 20 и коробкой газовых коллекторов и таким образом обеспечивают эффективный токосъем генерируемой батареей электроэнергии с внешней части трубы 17.

На фиг. 2 изображены сечения Л (**Г**) в виде сечений керамики волнообразной пластины в местах скругления углов между боковыми сторонами трапеций и меньшими основаниями. Скругления необходимы для того, чтобы исключить места концентрации механических напряжений, приводящих к разрушению и достичь в этих местах равных толщин наносимых электродов. На фиг. 2 изображены сечения А (фиг. 1) одного Л-образного канала электрохимической зоны планарного элемента с разными вариантами исполнения, а именно:

a - несущий твердый электролит;

b - несущий катод;

c - несущий анод;

d - например, несущий анодный токовый коллектор (при этом ссылочные знаки 1, 2, 3 означают, соответственно, твердый электролит, катод, анод).

Аналогичная конструкция возможна и с несущим катодным токовым коллектором. При формировании электрохимической части тонкопленочного элемента с функциональными значениями толщины планарный элемент подвергается действию механических напряжений из-за межполостного перепада давлений (речь идет о давлениях в анодной и катодной полостях). При этом перепад давлений обусловлен различными проходящими газовыми потоками реагента.

Для выравнивания межполостного перепада давлений значения ширины газовых каналов h_1 и h_2 делают пропорциональными газовым потокам реагентов (фиг. 2d). Угол α между боковой стороной и меньшим основанием трапеции может варьироваться в диапазоне от $0,1^\circ$ до $89,9^\circ$. Если угол меньше $0,1^\circ$ (литейный уклон), будет физически невозможно изготовить деталь этой конструкции (фиг. 3 - прототип).

При этом угол может увеличиваться до $89,9^\circ$. При α равном 90° элемент с Л-образными волнами 4 превращается в плоскую пластину планарного элемента. Передняя и задняя часть планарного элемента из волнообразной пластины ограничены плоскими боковыми стенками 7 из твердого электролита или

конструкционной керамики. Каждая из боковых стенок 7 имеет отверстия 8, ведущие в пространства Γ между Л-образными волнами 4 в ТОТЭ. Они служат для подачи воздуха и отвода гипоксической смеси. У каждой Л-образной волны 4 сверху есть отверстие 9 для подачи топлива, которое ведет во внутреннее пространство Л-образной волны 4. Сообщающийся с поверхностью модифицированного планарного элемента твердый электролит 1 покрыт слоем пористого катода 2. Без покрытия остаются только область 10 на боковых и нижних поверхностях вдоль нижнего периметра планарного элемента и зоны 11 на торцах Л-образной волны 4, в т.ч. вокруг верхних отверстий 9. Сообщающийся с нижней поверхностью модифицированного планарного элемента твердый электролит 1 покрыт слоем из пористого анода 3 за исключением полосы 12 на нижней части электролита вдоль нижнего внутреннего периметра.

Отверстия 8 в передней части планарного элемента служат для подачи воздуха, а отверстия 8 в задней части планарного элемента - для отвода отработанного воздуха. Отработанный воздух представляет собой гипоксическую смесь $O_2 + N_2$ (с пониженным содержанием кислорода). Каждый воздушный канал 13 формируется Γ -образным пространством между Л-образными волнами 4 и токопроходом или ограничивающей катодное пространство плоской электроизоляционной пластиной. Токопроход прилегает к верхней части планарного элемента. Отверстия 9 служат для подачи топлива. Каждый топливный канал 14 формируется внутренним пространством Л-образной волны 4 и токопроходом или ограничивающей анодное пространство плоской электроизоляционной пластиной. Токопроход прилегает к нижней части планарного элемента.

Вариант исполнения планарного элемента изображен на фиг. 4.

В этом случае модифицированный планарный элемент с электрохимической частью 15, например, с несущим твердым электролитом и электродами, катодом и анодом, содержит газотоковый коллектор для улучшения распределения электрического тока по активной части планарного элемента с увеличенной площадью. Газотоковый коллектор выполнен в виде плоской электропроводящей пластины 16, длина и ширина которой соответствуют длине и ширине электрохимического планарного элемента с газопроводящей трубой 17. В объеме пластины 16 есть общее отверстие для подачи топлива и отверстия 20. Общее отверстие расположено вдоль одной из сторон пластины (спереди или сзади). Отверстия 20 выходят на поверхность для соединения с активной частью планарного элемента и распределения потока через входные отверстия 9 каждого Л-образного канала ТОТЭ. Отверстия 20 и 9 герметично соединены между собой, образуя с электрохимической частью 15 и герметично соединенным, например, с помощью стеклогерметика 21, по периметру выходным газотоковым коллектором 16 анодное пространство планарного элемента. Топливо поступает через входной газотоковый коллектор 16, распределяется равномерно через отверстия 20 и поступает в электрохимическую часть планарного элемента. После прохождения Л-образных каналов продукты реакции (остатки топлива) выходят наружу через отверстия 20 нижнего газотокового коллектора. Трубки 17 служат для подачи топлива в общее отверстие газотокового коллектора и отвода реагентов и могут выходить как на боковые поверхности планарного элемента, так и на переднюю и заднюю поверхности.

Вариант исполнения планарного элемента изображен на фиг. 5.

В этом случае модифицированный планарный элемент с электрохимической частью 15, например, с несущим твердым электролитом 1 и электродами, катодом 2 и анодом 3, имеет два ряда отверстий: один ряд, например, верхний, включает отверстия 9 в передней и задней стенках 7 из твердого электролита или конструкционной керамики для подачи топлива в Л-образные каналы. Другой ряд, например нижний, содержит отверстия 8 большего сечения для подачи воздуха в Γ -образные каналы ТОТЭ и для отвода гипоксической смеси из планарного элемента. На задней боковой стенке расположены нижний и верхний ряды отверстий. Если батарея изготовлена из последовательного набора элементов вдоль вертикальной оси, конструкцию электрохимической части планарного элемента целесообразно использовать в качестве концевых элементов. Верхний газотоковый коллектор 16 изготовлен из электропроводящего материала, например, из высокохромистой стали, например, Crofer 22 APU. Он соединен с планарным элементом (катодом) и осуществляет, например, подачу топлива. Нижний газотоковый коллектор 16 аналогичен верхнему, соединен с анодом элемента и осуществляет, например, отвод остатков топлива. Согласно всем предыдущим вариантам исполнения у элементов есть Л-образные топливные каналы меньшего сечения, чем у Γ -образных воздушных каналов ТОТЭ. Их поперечное сечение пропорционально газовым потокам.

Для последовательного соединения планарных элементов по току, а также для выработки более высокого напряжения планарные элементы (варианты) могут быть собраны в батарею (вариант) вдоль вертикальной оси. При этом каждый следующий элемент повернут на 180° (фиг. 6) (на фиг. 6 в качестве примера изображен вариант осуществления планарного элемента).

Батарея состоит из нескольких элементов 15 (в качестве примера изображено только два элемента) и имеет входной и выходной газовые коллекторы 16 с трубами 17, соответственно, для подачи топлива и отвода продуктов реакции. Трубы 17 служат одновременно и токосъемами (клеммами) батареи. Трубы 17 внутри коробчатых газовых коллекторов 16 имеют отверстие для обеспечения равномерного распределения газовых потоков реагента в планарном элементе по отверстиям 9. Эти трубы 17 соединены ме-

ханически и электрически с газораспределительной пластиной с отверстиями 20 и коробкой газовых коллекторов 16, обеспечивая таким образом эффективным токосъём генерируемой батареей электроэнергии с внешней части трубы 17. Коробки газовых коллекторов 16 присоединены к планарным элементам. Элементы связаны друг с другом пластиной 18 токопровода. Токопровод представляет собой плоскую пластину 18, длина и ширина которых совпадают с длиной и шириной самого планарного элемента. Пластина 18 с рядом отверстий 19 соединена с верхней частью планарного элемента так, чтобы ее отверстия 19 совпадали с соответствующими отверстиями 9 в верхнем ряду Л-образных волн 5 планарного элемента. Отверстия 20 для подачи топлива и для отвода продуктов реакции также геометрически совпадают с отверстиями 9 планарных элементов.

Герметичное соединение планарных элементов, токопроводов и газовых коллекторов в батарее достигается за счет соединения с помощью стеклоприпоя по периметрам отверстий 9, 19, 20 в местах соединения между верхним керамическим краем планарного элемента и нижним краем расположенной сверху пластины 18 токопровода, а также между верхним керамическим краем верхнего планарного элемента и входным коллектором 16 в зонах вокруг верхних отверстий 9. Эти соединения создают газонепроницаемое уплотнение между планарным элементом и нижней частью пластины 18 токопровода или между планарным элементом и нижней частью входного коллектора 16. Для получения достаточной прочности в местах соединения между верхним керамическим краем планарного элемента с противоположной отверстиям стороны волнообразной пластины 4 и нижним краем расположенной сверху пластины 18 токопровода, а также между верхним керамическим краем верхнего планарного элемента с противоположной отверстиям стороны и входным коллектором 16 соединения также осуществляют стеклоприпоем. Эти соединения могут быть негерметичными. Герметичные соединения стеклоприпоем 21 осуществляют по периметру нижнего края первого планарного элемента и верхнего края пластины токопровода 18 по периферии и между нижним краем второго планарного элемента (или конечного элемента в батарее) и выходным коллектором 16. Такие соединения создают газонепроницаемое уплотнение между первым планарным элементом и расположенной внизу пластиной 18 токопровода и между вторым планарным элементом и выходным коллектором 16. Топливо поступает в трубу 17 - токосъём входного коллектора 16 - и затем перетекает через ряд отверстий 20 с нижней стороны входного коллектора 16 и ряд отверстий 9 с верхней стороны планарного элемента в анодные каналы планарного элемента. Поток движется вдоль канала и в конце канала перетекает через ряд отверстий 19 в пластине токопровода 18 и через ряд отверстий 9 с верхней стороны второго планарного элемента к следующему планарному элементу. Для обеспечения непрерывного потока топлива по топливному каналу от верхнего планарного элемента до замыкающего нижнего планарного элемента соединяющиеся планарные элементы повернуты на 180° друг к другу вдоль своей вертикальной оси. Отработанный анодный газ выводится из последнего планарного элемента батареи через ряд отверстий 20 с верхней стороны выпускного коллектора 16 и через трубу 17 в качестве токосъёма выходного коллектора 16. Воздушный поток поступает в отверстия 8 в передней стенке планарного элемента и выходит через такие же отверстия 8 с противоположной стороны планарного элемента. На фиг. 6 изображены сечения газовых и токовых коллекторов 16. Каждый коллектор состоит из трубы - токосъёма 17 - и прямоугольного корпуса такой же длины и ширины, что и планарный элемент. Труба 17 встроена в одну стенку корпуса и таким образом формирует поток газа к противоположной стенке корпуса. Противоположная стенка корпуса имеет отверстия 20, соответствующие ряду отверстий с верхней стороны планарного элемента. Верхний газовый коллектор 16 служит для ввода топлива в батарею, а нижний - для отвода отработанного анодного газа из батареи. Коллектор изготовлен из материала, совместимого с материалами твердого электролита и токопровода.

Батарея (вариант) изображена на фиг. 7.

Конструктивно электрохимическая - керамическая часть, узлы для распределения топлива, для подачи топлива и окислителя и для отвода реагентов выполнены, как у единичного элемента. Однако волнообразная пластина из твердого электролита (прототип, фиг. 3 и фиг. 1,4,5) имеет не два электрода - один в качестве катода сверху, второй - в качестве анода снизу, а несколько пар электродов. Таким образом, одна керамическая заготовка может представлять один элемент ТОТЭ, состоящий из пяти Л-образных топливных каналов и четырех **Г**-образных воздушных каналов, либо керамическая заготовка может представлять батарею из двух элементов, если анод левого элемента (2,5 Л-образных канала) электрически соединен с катодом правого элемента (2,5 Л-образных канала) и 3-м Л-образным топливным каналом. Батарея образована пятью элементами, если каждый Л-образный топливный канал является элементом, а их последовательное соединение - анод предыдущего элемента с катодом последующего элемента - выполнено внизу на каждом **Г**-образном воздушном канале. Если каждая стенка каналов представляет собой электрохимический элемент, будет сформирована 10-элементная батарея, последовательное соединение которых осуществляется как внизу каждого **Г**-образного воздушного канала, так и сверху каждого Л-образного топливного канала (фиг. 7). Если у каждой стенки есть два, три и более соединенных элементов, будет сформирована батарея из соответствующего количества планарных элементов. Это позволяет, без ущерба для электрической эффективности, увеличивать размер батареи как в высоту, в ширину (количество каналов), так и в длину, и повышать мощность путем повышения напряже-

ния и снижения тока. Это сокращает омические потери, материалоемкость и весовые характеристики. Электрическое соединение таких батарей осуществляют либо горизонтально в ширину (увеличивая количество каналов), либо как обычно - вертикально, как на фиг. 1 и на фиг. 6. При этом материал токопровода (интерконнекта) заменен на электроизоляционный (конструкционный) материал, например, из оксидной керамики на основе Al_2O_3 или Al_2MgO_4 (алюмомагнезильной) шпинели. Таким образом, пластина 18, соединявшая элементы по току, теряет свою функцию и служит в качестве разделительной пластины, механически соединяющей блочные батареи, и разделяет газовые потоки и формирует их. Точно так же газотоковый коллектор утрачивает функцию токового коллектора (электронная проводимость) и выполняет лишь функцию газового коллектора. Поэтому его изготавливают из электроизоляционного материала.

Одним из приемлемых способов формирования несущего компонента модифицированного планарного элемента, по мнению авторов, является способ горячего литья шликера, например, на основе парафина, в холодную стальную форму (ceramic injection molding - CIM). Горячее литье шликера происходит при температуре, обеспечивающей его текучесть. В этом случае критическим фактором для формирования слоя твердого электролита с достаточной механической прочностью (100 - 150 мкм) является время заливки при литье необходимого количества шликера: шликер не должен успеть "замерзнуть" (затвердеть) во время прохода через тонкий зазор между холодными стальными пластинами, и должен остаться достаточно "жидким", чтобы его потоки по тонким каналам соединились при формообразовании элемента. При этом должны также соблюдаться условия ламинарности потоков. Для достижения большей однородности отливки по плотности процесс заливки проводят с максимальной скоростью. Это обеспечивается увеличением давления и температуры заливаемого шликера.

Для изготовления модифицированного планарного элемента с несущим твердым электролитом толщиной 150 мкм время впрыскивания необходимой содержащей порошок YSZ порции шликера должно составлять менее 0,2 с, т.к. поток горячего шликера должен пройти через узкие каналы формы и соединиться, образуя волнообразную пластину планарного элемента. При этом потоки не должны захватывать воздух и создавать турбулентность, поскольку в этих местах отливки (заготовки элемента) будет возникать пористость и пониженная плотность. Это особенно важно для литья твердого электролита, который в конструкции элемента должен быть плотным и без открытой сквозной пористости. Для получения большей плотности сырой заготовки обычно уменьшают долю пластификатора в шликере. Это достигается введением автола, галовакса, канифоли. После извлечения из формы заготовка может быть подвергнута механической обработке для придания ей окончательной формы (формирования отверстий, каналов, скругления острых кромок керамических каналов и т.д.). Возможность извлечения обеспечивается литейной конусностью изделия, а именно за счет угла α между боковой стороной и меньшим основанием трапеции волнообразной пластины 4 заявляемого планарного элемента (фиг. 1). После извлечения отливки традиционно производят выпаривание парафина, а затем высокотемпературный обжиг, в процессе которого происходит спекание заготовки, т.е. увеличение ее плотности и уменьшение пористости. Этот процесс сопровождается уменьшением ее геометрических размеров (усадки).

При литье заготовок модифицированного планарного элемента с несущим катодом, анодом или токовым коллектором и при формировании слоя несущего компонента твердооксидного топливного элемента с толщиной, обеспечивающей механическую прочность, 300-500 мкм, необходимое количество шликера впрыскивают в форму в течение 0,2-1,0 с, не нарушая условий ламинарности заливаемых потоков. При этом шликер содержит порошок из материала несущего компонента. Поскольку заготовки имеют большую толщину стенки и после спекания должны оставаться пористыми, предъявляемые к литью требования являются менее строгими. При этом нет необходимости осуществлять процесс менее 0,2 секунд с повышением давления, но и проводить его дольше, чем за одну секунду, нецелесообразно, т.к. иначе потоки шликера в конструкции заготовки не схлопываются.

Другим приемлемым способом формирования конструкции модифицированного планарного элемента является промышленный способ литья пленок (Tape Casting). На отлитую из термопластичного шликера (например, на основе поливинилбутирала) пленку твердого электролита ($ScSZ$, YSZ) толщиной 40-100 мкм наносят с одной стороны функциональный слой катода, а с другой - функциональный слой анода. Нанесение осуществляют такими методами, как повторный полив (Tape Cast), шелкографии (Screen Print), вальцевания или их комбинацией. Для планарных элементов по фиг. 1, 4 и 5 подходит любой способ нанесения. Для батареи по фиг. 7 подходит шелкография (Screen Print) и вальцевание. В последнем случае разноименные электроды наносят со сдвигом, обеспечивающим последовательное электрическое соединение планарных элементов. Волнообразную трехслойную пластину планарного элемента или пластину батареи с электродами (ширина электрода, например, равна высоте Л-образного канала, фиг. 7) формуют в специальном приспособлении. Пластины соединяют с передней и задней стенкой 7 (фиг. 1) из пленки электроизоляционного конструкционного материала с нагревом до 90 - 110°C и давлением 0,2 - 0,4 ГПа и формируют отверстия 8 и 9 для окислителя и топлива. Затем следует операция совместного спекания (Co-Fire). После этого заготовку используют для сборки батареи (соединения газовых коллекторов и электрической коммутации).

Для осуществления способа горячего литья модифицированного планара требуется стальная литей-

ная форма (см. фиг. 8), обеспечивающая получение конструкции заготовки (отливки) единичного элемента.

Форма состоит из стального корпуса 1 с механизмами, обеспечивающими перемещение подвижных формообразующих пластин по отношению к неподвижным пластинам с помощью ручек 2. Ручки 3 с резьбовым соединением предусмотрены для разборки формы и извлечения отливки.

На фиг. 9 изображено сечение формы, поясняющее формообразование отливки элемента 4 с конструкцией модифицированного планара. Подвижные пластины 5 имеют плоскопараллельную часть и трапецеидальную часть с углом α , обеспечивающим литейную конусность при формировании Л-образных и Г-образных газовых пространств волнообразной части элемента, (поз. 4 на фиг. 1). Плоскопараллельная часть подвижных пластин 5, движущихся относительно неподвижных пластин 6, требуется после литья во время извлечения отливки. Неподвижные пластины 7 обеспечивают удерживание отливки во время вывода подвижных пластин 5, а пластина 8 - при извлечении отливки из формы в процессе ее разборки.

Таким образом, группа настоящих изобретений обеспечивает изготовление модифицированных планарных элементов с (факультативно несущим) твердым электролитом, например, на основе диоксида циркония (YSZ, ScSZ), с (факультативно несущим) катодом, (факультативно несущим) анодом, (факультативно несущим) токовым коллектором, обеспечивающих улучшение не только удельных характеристик (Вт/см², см/см², кВт/л, кВт/кг), но и потребительских характеристик электрохимических устройств, а именно - повышение надежности и продление срока службы.

На фиг. 10 изображено два модифицированных планарных элемента, объединенных в батарею в поперечном направлении. Планарные элементы могут содержать, например, несколько пар анодов и катодов по аналогии с фиг. 7. В каждом единичном планарном элементе каналы по бокам закрыты боковыми стенками, причем доступ к каждому каналу с большим нижним основанием в боковой стенке обеспечивается отверстием 9. Нижняя сторона всех каналов закрывается пластиной газового коллектора 16. Верхняя сторона каналов с большим верхним основанием факультативно может оставаться открытой, обеспечивая возможность прямого доступа воздуха к этим каналам. Кроме того, к боковым поверхностям присоединены каналы газовых коллекторов, причем отверстия 20 газовых коллекторов сообщаются с отверстиями 9 боковых стенок. Электрически оба модифицированных планарных элемента соединены контактами на боковых стенках 15.2 волнообразной пластины. Для достижения синхронной подачи топлива в каналы волнообразных пластин газовые коллекторы для подачи и отвода реагентов связаны между собой.

На фиг. 11 изображена разновидность батареи по фиг. 10, где два модифицированных планарных элемента соединены в батарею в продольном направлении. Для достижения последовательной подачи топлива в каналы волнообразных пластин они соединяются друг с другом посредством передней и задней стенки соседних элементов, причем последовательное или параллельное соединение по току осуществляется посредством контактов через поверхности 15.2.

Изображенные на фиг. 6 и 10 и 11 возможности получения батареи планарных элементов в высоту, в поперечном направлении и в продольном направлении могут быть реализованы и более чем для изображенных двух планарных элементов. Кроме того, возможности формирования батареи могут произвольно комбинироваться друг с другом.

Описанное изобретение относится к способу изготовления компоновки элемента и батареи "модифицированных планарных элементов" (фиг. 1, 2, 4, 5, 6, 7) для высокотемпературных электрохимических устройств, т.е. видимых предметов величиной от нескольких сантиметров до нескольких метров, мощность которых составляет от нескольких ватт до нескольких мегаватт, а также к способу изготовления этой компоновки из макрообъектов. Способ формирования элементов и батарей содержит перечисление технологических этапов и описывает конкретные технологические режимы.

Описанные способы представляют собой оптимизированную промышленную технологию. Эти способы позволяют выполнять новые заявленные конструкции не только с несущим электролитом, но и с несущим анодом, катодом и токовым коллектором. При этом толщина изготавливаемого несущего твердого электролита может составлять 100 мкм и менее. За счет этого в элементе согласно изобретению может быть достигнута удельная мощность 10,0 Вт/см³, что в 25 раз выше, чем у прототипа по источнику US 2009/0042076 A1.

Изобретение предлагает конструктивные варианты исполнения и способы изготовления перспективных и высокоэффективных ТОТЭ высокого напряжения, а именно модифицированных планарных элементов. При этом раскрываются способы изготовления таких конструкций с помощью промышленно применимых технологий литья пленки и литья в металлические формы. В отличие от предлагаемого в DE 102010001988 A1, в настоящем изобретении формируют не заготовку трубчатого электролита (полуэлемента) с замкнутым торцом, а заготовку ТОТЭ новой конструкции. В этой конструкции устраняются все недостатки известных конструкций, т.к. она объединяет в себе преимущества трубчатых и планарных вариантов исполнения. Данная конструкция позволяет изготавливать устройства с удельной мощностью до 20 кВт/л.

Согласно варианту осуществления электрохимическую часть элемента (волнообразную пластину)

формируют из одной, двух и более пар разноименных электродов, наносимых со сдвигом так, чтобы обеспечить последовательное электрическое соединение элементов на пленке электролита. Пленки соединяются между собой, и таким образом соединяются электроды соседних элементов (последовательное электрическое соединение элементов в батарее). После этого в специальном приспособлении формируют волнообразную пластину с каналами, представляющими в сечении равнобокую трапецию без большего нижнего основания, и каналами, представляющими перевернутые равнобокие трапеции одинаковой высоты без большего верхнего основания, причем угол α у меньшего основания составляет предпочтительно $0,1-89,9^\circ$. После этого волнообразную пластину соединяют с двумя противоположными стенками - передней и задней, причем эти стенки расположены перпендикулярно волнам, имеют одинаковую с ними высоту и изготовлены из пленки электроизоляционного конструкционного материала с нагреванием до $90-110^\circ\text{C}$ и при давлении $0,2-0,4$ ГПа. Затем формируют отверстия для ввода и отвода реагентов с последующим процессом совместного спекания (Co-Fire) при $900-1200^\circ\text{C}$.

Настоящее изобретение может применяться для изготовления электрохимических изделий не только для ТОТЭ, но и для других высокотемпературных электрохимических устройств (ЭХУ) с твердым электролитом, например, электролизеров, конвертеров, кислородных насосов и т.п.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов, в котором твердый электролит (1), анод (3) и катод (2) образуют равнотолщинную волнообразную пластину с параллельными приэлектродными газовыми каналами и имеющую плоские противоположащие поверхности, отличающийся тем, что

волны (5) волнообразной пластины (4) параллельны между собой по длине, имеющие одинаковую высоту и трехслойную структуру, выполненную из слоя катода (2) и слоя анода (3), прилегающих к внутреннему слою твердого электролита (1), имеют равномерные толщины на всей протяженности слоев и имеют в трехслойной структуре каждый определенную толщину слоя в соответствии с тем, какой из слоев среди них является несущим;

трехслойная структура указанных волн (5) имеет по всей их длине поперечные сечения в форме равнобоких трапеций одинаковой высоты со скругленными углами без большего основания, ориентированных малыми основаниями в одну сторону, с боковыми стенками (7), у смежных трапеций соединенными между собой соединителями (6), имеющими в поперечном сечении конфигурацию, сходную с конфигурацией малого основания указанной трапеции, и соединители (6) по всей длине имеют трехслойную структуру, соответствующую трехслойной структуре волн (5) с учетом расположения в них и в соединителях (6) одноименных слоев, подлежащих параллельному электрическому соединению между собой, при этом

соединители (6) соединяют волны (5) пластины (4) как конструктивно, так и электрически, осуществляя параллельное соединение по току волн (5), являющихся электрохимическими элементами и последовательное соединение по току волн (5), преобразуя соединитель (6) в узел токопровода (22) для соединения разноименных электродов смежных волн (5);

нижние поверхности соединителей (6) совместно с нижними поверхностями указанных волн (5) образуют волнообразную поверхность, камеру из нижних приэлектродных каналов (14) для первого реагента;

верхние поверхности волн (5), их боковых стенок (7) и соединителей (6) совместно образуют волнообразную поверхность, камеру из верхних приэлектродных каналов (13) для второго реагента;

указанная пластина (4) имеет четырехугольную конфигурацию, снабжена на двух противоположных торцах перпендикулярными длине волн (5) сформированными из (7) передней и задней стенками из электроизоляционной конструкционной керамики, совместимой с другими компонентами (1, 2, 3), стенками, имеющими отверстия (8), соответственно, для ввода второго реагента в полость, камеру из указанных верхних приэлектродных каналов (13) и для отвода из них отработанного второго реагента;

в верхней части волн (5) или в передней стенке (7) выполнены отверстия (9) для ввода первого реагента в соответствующие нижние приэлектродные каналы (14),

при этом для отвода отработанного первого реагента нижние приэлектродные каналы (14) открыты по всей нижней плоскости пластины (4) или соединены со сквозными отверстиями (9) смежного электрохимического элемента, или сквозными отверстиями (9), выполненными в задней стенке (7);

указанные планарные двухкамерные блоки батареи электрохимических ячеек в форме волнообразных пластин могут быть собраны в стопки и модули в вертикальном направлении вдоль оси Z и в любом направлении, в горизонтальной плоскости - вдоль осей X и Y, в этом случае электрохимические блоки электрически соединены по току концевыми боковыми стенками.

2. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что трехслойная структура волн выполнена сборной из трехслойных фрагментов, соединенных металлическими или оксидными токопроводами (22), образуя узел коммутации по току, имеющих трехслойную структуру, аналогичную структуре волн (5), и

обеспечивающих последовательное соединение по току разноименных электродов смежных электрохимических элементов между собой.

3. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что ширина волн (5) в их верхней части и ширина соединителей (6) выбраны с учетом обеспечения пропорциональности сечений каналов 14 и 13 заданным расходам первого и второго реагентов через нижние и верхние приэлектродные каналы.

4. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что двухкамерный блок электрохимических элементов источника тока сконструирован таким образом, чтобы первым реагентом в нем являлось топливо, а вторым реагентом - окислителем являлся воздух, при этом трехслойная структура волн (5) и соединителей (6) пластины (4) образована слоем газодиффузионного катода (2) на основе манганита лантана стронция и слоем никель-керметного анода (3) на внутреннем несущем слое твердого электролита (1).

5. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что двухкамерный блок электрохимических элементов источника тока сконструирован таким образом, чтобы первым реагентом в нем являлось топливо, а вторым реагентом - окислителем являлся воздух, при этом трехслойная структура волн (5) и соединителей (6) пластины образована верхним несущим слоем газодиффузионного пористого катода (2) и нижним слоем газодиффузионного анода (3) на внутреннем слое газоплотного твердого электролита (1).

6. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что двухкамерный блок электрохимических элементов источника тока сконструирован таким образом, чтобы первым реагентом в нем являлось топливо, а вторым реагентом - окислителем являлся воздух, при этом трехслойная структура волн (5) и соединителей (6) пластины (4) образована верхним слоем газодиффузионного пористого катода (2) на основе манганита лантана стронция и нижним несущим пористым слоем анода (3) на внутреннем слое газоплотного твердого электролита (1).

7. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что двухкамерный блок электрохимических элементов источника тока сконструирован таким образом, чтобы первым реагентом в нем являлось топливо, а вторым реагентом - окислителем являлся воздух, при этом трехслойная структура волн (5) и соединителей (6) пластины образована функциональным верхним слоем газодиффузионного пористого катода (2) на основе манганита лантана стронция и нижним функциональным слоем анода (3) на внутреннем слое газоплотного твердого электролита (1), причем функциональный слой анода (3) внешней поверхностью соединен с несущим пористым слоем анодного токового коллектора.

8. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что содержит один модифицированный планарный двухкамерный блок при этом

содержит плоский токопроводящий входной коллектор (16), имеющий трубу (17) для ввода первого реагента и для его герметичного соединения с указанной пластиной (4) в сборе с указанными электроизоляционными стенками (7) с обеспечением его электрического контакта с электродом на верхней плоскости пластины (4) и снабженный отверстиями (20) для их соединения с соответствующими отверстиями (9);

содержит плоский токопроводящий выходной коллектор (16) для его герметичного соединения под указанной пластиной (4) в сборе с указанными электроизоляционными стенками (7) с обеспечением его электрического контакта с электродом на соединителях (6) нижней плоскости пластины (4) и снабженный отверстиями (20) и трубой (17) для отвода отработанного первого реагента из нижних приэлектродных каналов;

отверстия (9) пластины (4) и отверстия (20) выходного коллектора (16) размещены в противоположных оконечных областях нижних приэлектродных каналов (14);

при этом входной коллектор (16) и выходной коллектор (16) являются токовыми коллекторами, а трубы (17) являются токовыми клеммами указанного планарного.

9. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что содержит один модифицированный планарный двухкамерный блок, при этом

токопроводящий входной коллектор (16) имеет форму короба с внутренней полостью для первого реагента, введенного в полость через трубу (17), и отверстия (20) выполнены в нижнем плоском фланце короба, подлежащем прилеганию к пластине (4);

токопроводящий выходной коллектор (16) имеет форму короба с внутренней полостью для отработанного первого реагента, и отверстия (20) выполнены в верхнем плоском фланце короба, подлежащем прилеганию к пластине (4).

10. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что содержит один модифицированный планарный двухкамерный блок, при этом токопроводящий входной коллектор (16) и токопроводящий вы-

ходной коллектор (16) выполнены в форме толстых пластин из электропроводящего материала, имеющих на одном из торцов трубу (17) с отверстиями (20), соответственно, для ввода первого реагента и вывода отработанного первого реагента.

11. Модифицированный планарный двухкамерный блок электрохимических элементов - батарея электрохимических элементов по п.1, отличающийся тем, что в двухкамерном блоке электрохимического источника тока

поверхность входного коллектора (16), подлежащая электрическому соединению с катодом (2) верхней плоскости пластины (4), имеет защитное покрытие из марганце-кобальтовой шпинели и соединена с катодом (2) через материал катодного электронпроводящего клея - контактола;

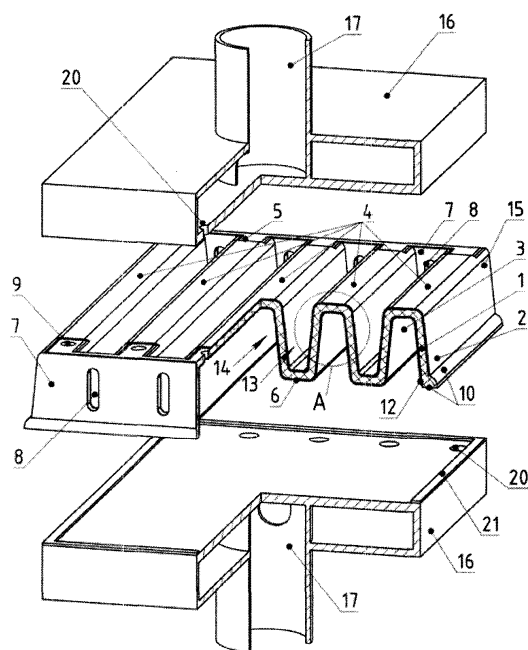
поверхность выходного коллектора (16') контактирует электрически с поверхностью анода (3) нижней плоскости пластины (4) через материал анодного электронпроводящего клея - контактола и действует как токосъем.

12. Способ формирования конструкции модифицированного планарного двухкамерного блока электрохимических элементов - батареи электрохимических элементов по пп.1-11, представляющий собой литье пленок из поливинилбутирального шликера и аддитивную сборку компонентов электрохимического устройства, отличающийся тем, что

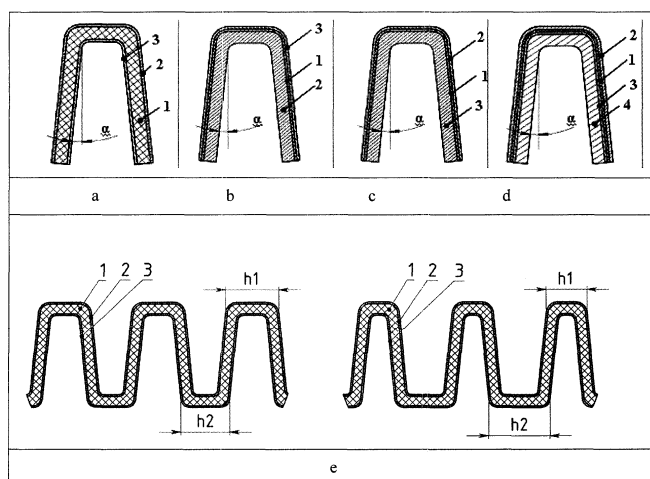
на отлитую из термопластичного шликера пленку твердого электролита на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием или скандием толщиной 40-100 мкм, наносят с одной стороны функциональный слой катода, с другой - функциональный слой анода методом раздельного или повторного полива либо шелкографии, производят компактирование с формированием соединителей (6), которые соединяют волны (5) в пластины (4) как конструктивно, так и электрически, осуществляя параллельное соединение по току волн (5), являющихся электрохимическими элементами и последовательное соединение по току волн (5), в котором соединитель представляет собой узел токопровода (22) для соединения разноименных электродов смежных волн (5) (вальцевание), при этом

разноименные электроды наносят со сдвигом, обеспечивающим последовательное электрическое соединение электрохимических элементов, формируют в специальном приспособлении волнообразную трехслойную пластину (4), соединяют с передней и задней стенкой (7) из электроизоляционного конструкционного материала с нагревом до 90-110°C и давлением 0,2-0,4 ГПа;

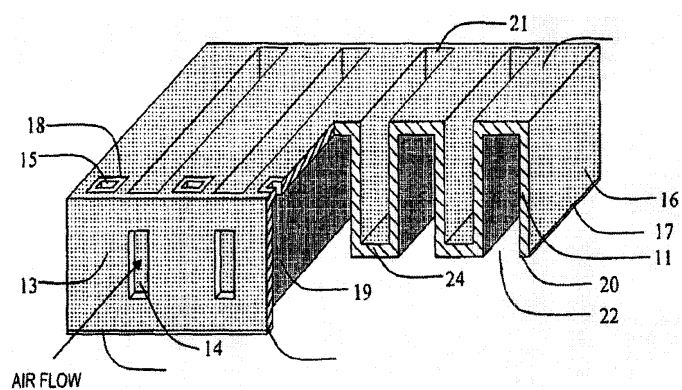
формируют отверстия (8) и (9) для окислителя и топлива и производят совместное спекание при температуре ниже 1200°C.



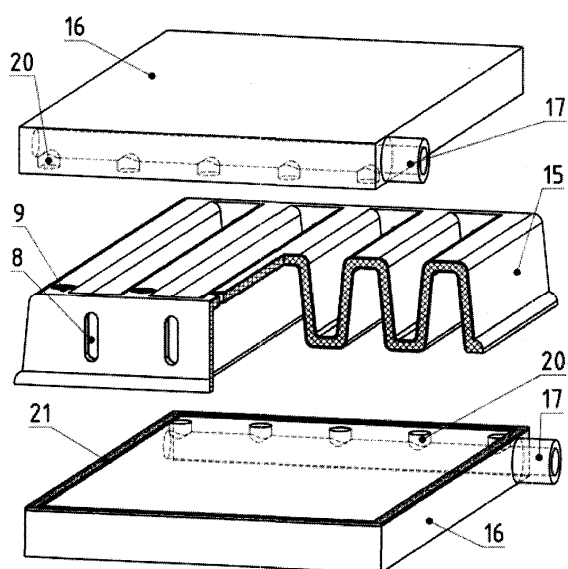
Фиг. 1



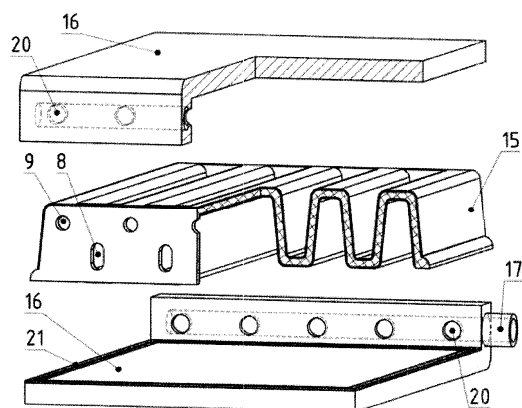
Фиг. 2



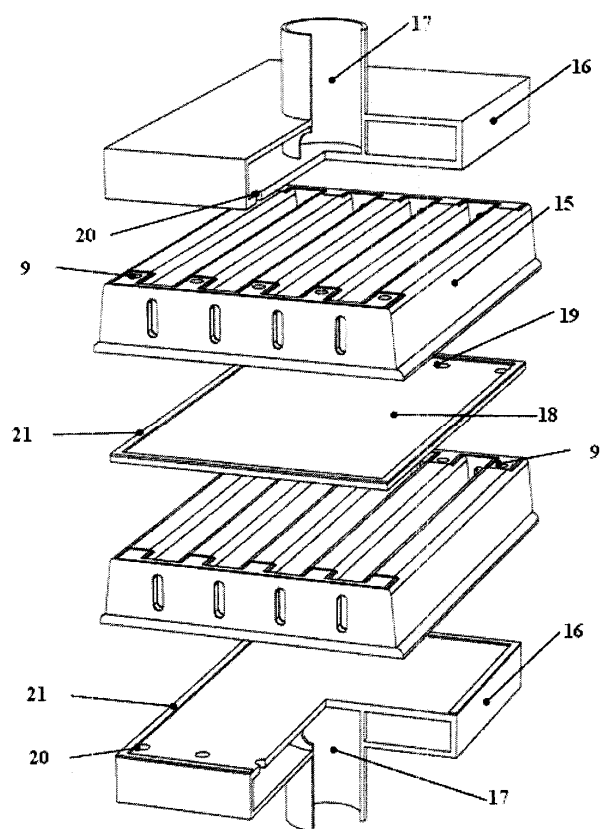
Фиг. 3



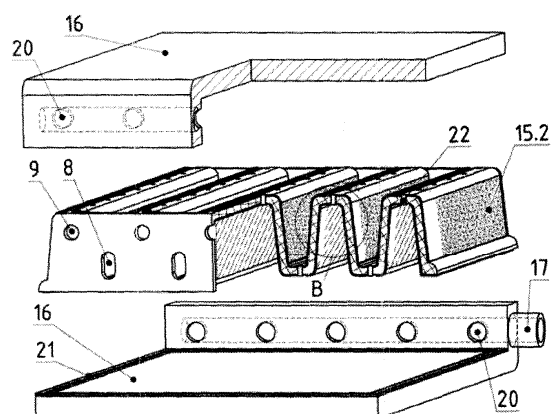
Фиг. 4



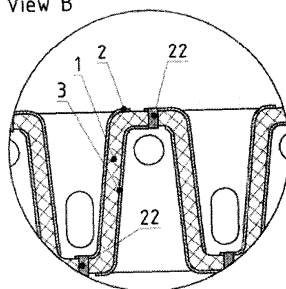
Фиг. 5



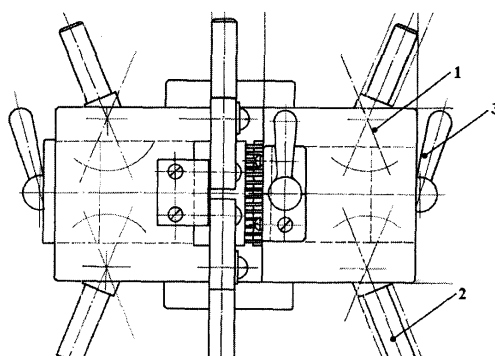
Фиг. 6



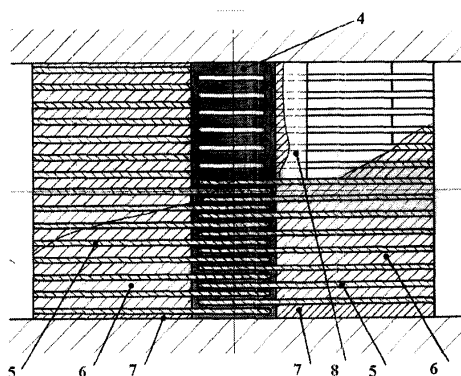
View B



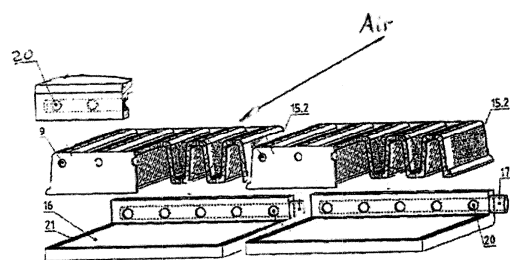
Фиг. 7



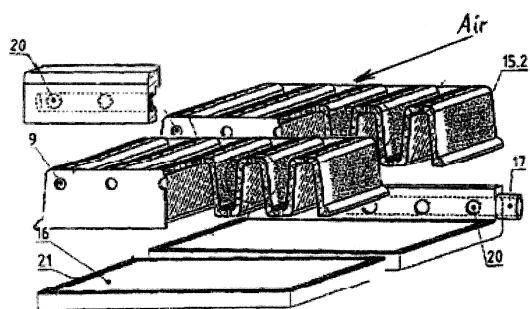
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

