

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045433**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.24

(21) Номер заявки
202292034

(22) Дата подачи заявки
2022.08.01

(51) Int. Cl. **H01M 4/86** (2006.01)
H01M 8/02 (2016.01)
H01M 8/10 (2016.01)

(54) **МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ОСНОВА ДЛЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА
ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**

(31) **2021122939**

(32) **2021.08.02**

(33) **RU**

(43) **2023.02.28**

(56) EP-A1-3054511
US-A1-2011089028
US-A1-2004166380
EP-A2-1482583
RU-C1-2303837

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Кириллова Наталья Ивановна,
Бржезинский Константин
Геннадьевич, Телегин Сергей
Владимирович, Сулейманов Евгений
Владимирович (RU)**

(74) Представитель:
Ваулина Л.В. (RU)

(57) Изобретение относится к топливным элементам, а именно к многофункциональной основе для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, которая одновременно может использоваться в качестве несущей опорной конструкции для мембранно-электродного блока, газового канала для подвода топлива к аноду и отводу от него продуктов реакции, катализатора преобразования топлива и, в определенных случаях, для выполнения токопровода. Повышение механической прочности единичного твердооксидного топливного элемента при сохранении оптимальных толщин слоев мембранно-электродного блока является техническим результатом изобретения. Многофункциональная основа выполнена в виде каталитически активного керамического блока с высокопористой ячеистой структурой, с преимущественно открытыми порами, размером 0,1-5,0 мм.

045433**B1****B1****045433**

Предлагаемое изобретение относится к топливным элементам, касается многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, которая одновременно выполняет функции несущей опорной конструкции для мембранно-электродного блока, катализатора преобразования топлива и газового канала для подвода топлива к электроду и отвода от него продуктов реакции.

Существующие технологии производства и условия эксплуатации ТОТЭ требуют достаточной механической прочности единичного элемента. В настоящее время она достигается за счет значительного увеличения толщины (от 500 мкм) одного из основных функциональных слоев мембранно-электродного блока (соответственно, электролит-, катод-, анод-поддерживающие элементы) или введения в конструкцию дополнительной металлической основы (металл-поддерживающие элементы). В электролит-поддерживающих конструкциях увеличение толщины высокоплотного слоя электролита приводит к увеличению общего омического сопротивления ТОТЭ. Кроме того, это может приводить к растрескиванию при термоциклировании электролитного и остальных керамических слоев мембранно-электродного блока. В электрод-поддерживающих ТОТЭ существует проблема роста поляризационных и омических потерь при увеличении толщины одного из электродных слоев для реализации поддерживающей функции. Оптимальное значение толщины слоев мембранно-электродного блока менее 50 мкм. Металл-поддерживающие конструкции имеют несогласованность коэффициентов термического расширения керамическими слоями мембранно-электродного блока, что приводит к механическому разрушению элемента в процессах эксплуатации. Таким образом, существует проблема организации поддерживающего компонента для мембранно-электродного блока ТОТЭ.

Кроме того, в настоящее время актуальна проблема разработки ТОТЭ с внутренним риформингом, в которых преобразование углеводородного топлива происходит непосредственно в элементе. Одним из вариантов реализации такого устройства является введение дополнительного каталитического слоя, предшествующего аноду.

В работе Yu Chen и др. (80 Hours Operation of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell Using Propane/Air//Applied Energy. - V. 272. № 1, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115099>), представлены характеристики твердооксидного топливного элемента с катализатором преобразования углеводородного топлива. В данном варианте исполнения, катализатор (модифицированный сплав Ni-Fe), нанесенный на высокопористую ячеистую основу из спеченного Al_2O_3 , расположен на входе потоков топлива до рабочей зоны топливного элемента. Недостатком данной конструкции является увеличение вклада поляризационных и омических потерь в общее сопротивление ТОТЭ, так как поддерживающую функцию элемента в данном варианте исполнения элемента выполняет анод.

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

В изобретении (US 7070879B2, опубл.) несущую конструкцию твердооксидного топливного элемента предлагается изготавливать из высокопористой керамики Al_2O_3 . В данном изобретении средний размер пор составляет 0,025 мкм. Недостатком данного изобретения является тот факт, что при увеличении геометрических размеров элемента за счет интегрирования высокопористого слоя достигается только опорная функция.

Наиболее близким к заявленному техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является изобретение (RU 2518061C2, опубл. 27.08.2011). Авторами изобретения предложен вариант твердооксидного топливного элемента с внутренним риформингом, согласно которому каталитический слой выполнен в виде дополнительного наружного слоя по всей длине анода на инертной матрице со стороны подвода топлива. Толщина этого слоя до 50 мкм, что не позволяет реализовать поддерживающую функцию. Таким образом, недостатком данного варианта твердооксидного топливного элемента является использование анод-поддерживающей конструкции с присущим ей увеличением вклада поляризационных и омических потерь в общее сопротивление элемента. Кроме того для реализации подвода топлива к элементу такой конструкции требуется использование внешних газоподводов, что несет за собой проблему герметизации их контакта с ТОТЭ и отсутствия согласованности с материалами мембранно-электродного блока по КТР.

Задачей изобретения является создание новой многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, выполняющей функции несущей опорной конструкции для мембранно-электродного блока, катализатора преобразования углеводородного топлива и газового канала для подвода топлива к электроду и отвода от него продуктов реакции.

Техническим результатом от использования предлагаемого изобретения является повышение меха-

нической прочности единичного твердооксидного топливного элемента при сохранении оптимальных толщин слоев мембранно-электродного блока, возможность риформирования углеводородного топлива непосредственно в ТОТЭ, повышение эффективности каталитических процессов и процессов тепло- и массо-переноса, а также организации подвода топлива к электроду и отвод от него продуктов реакции.

Поставленная задача достигается тем, что многофункциональной основа для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента выполнена в виде каталитически активного керамического блока с высокопористой ячеистой структурой, с преимущественно открытыми порами, размером 0,1-5,0 мкм; керамический блок выполнен с одномодальным или полимодальным распределением пор по размерам; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственное распределение пор - одномодальное или полимодальное; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственный размер пор; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или нескольких оксидов металлов Zr, Ce, Al, Mg; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух твердых растворов на основе оксидов металлов, таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$); керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух сложных оксидов, таких как $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов таких как Zr, Ce, Al, Mg и/или твердых растворов на основе оксидов металлов таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$), и/или сложных оксидов, $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$ (например, $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), Al_2O_3 + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), MgO + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), Al_2O_3 + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ + $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $LaNiO_3$); керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из оксида металла или твердого раствора на основе оксидов металлов, или сложного оксида и металлов, таких как Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации; керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов таких как Zr, Ce, Al, Mg и/или твердых растворов на основе оксидов металлов таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$), и/или сложных оксидов таких как $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$ и металлов таких как Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации.

Керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет один, два, или три слоя.

На фиг. 1 представлен схематический рисунок твердооксидного топливного элемента с многофункциональной основой.

На фиг. 2 представлены схематичные рисунки возможного распределения пор в многофункциональной основе для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, где 2а - одномодальное распределение пор; 2в - полимодальное распределение пор; 2б - разное распределение на уровнях.

На фиг. 3 представлен схематичный рисунок возможной организации многофункциональной основы для мембранно-электродного блока, выполненного в два слоя.

На фиг. 4 представлена схема работы многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента.

На фиг. 5 представлено фото многофункциональных основ плоскотрубчатой и цилиндрической конструкции, выполненные из разных материалов (слева направо: A_2O_3 , $Zr_{0.9}Ca_{0.1}O_{3-d} + 40 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$, $Zr_{0.9}Ca_{0.1}O_{3-d}$).

На фиг. 6 представлено фото многофункциональной основы плоскотрубчатой конструкции, выполненной из $Zr_{0.9}Ca_{0.1}O_{3-d} + 40 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$ в два уровня с разным размером пор (образец № 8).

На фиг. 7 представлено изображение с растрового-электронного микроскопа среза многофункциональной основы, выполненной в 2 слоя, образца № 4.

На фиг. 8 представлено изображение с растрового-электронного микроскопа среза многофункциональной основы образца № 5

На фиг. 9 представлено изображение с растрового-электронного микроскопа среза многофункциональной основы образца № 8.

На фиг. 10 представлено изображение с растрового-электронного микроскопа среза уровня 1 многофункциональной основы образца № 11.

Конструктивно твердооксидный топливный элемент на фиг. 1 содержит

- 1 - мембранно-электродный блок;
- 2 - многофункциональную основу;
- 3 - поры.

Мембранно-электродный блок 1 твердооксидного топливного элемента состоит из пористых керамических электродов и газоплотного электролита. Материал электролита в интервале температур 500-1000°C имеет ионную проводимость. Электродные материалы имеют смешанную проводимость, стабильность при температуре эксплуатации в окислительной и восстановительной атмосфере катодного и анодного функционального слоя, соответственно. В данном изобретении подразумевается использование традиционных методов изготовления и материалов мембранно-электродного блока (катод- $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, электролит - $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$, анод - $\text{Ni}/\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$).

Многофункциональная основа 2 для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента выполнена в виде каталитически активного керамического блока с высокопористой ячеистой структурой, с преимущественно открытыми порами 3 размером 0,1-5,0 мм. Такой диапазон размеров пор обеспечивает достаточную механическую прочность многофункциональной основы, при этом позволяет реализовать неразрывное течение газа сквозь нее, при необходимой скорости потока в турбулентном режиме. При уменьшении размера пор, образцы с одинаковыми геометрическими размерами будут иметь больший вес. В керамическом блоке со средним размером пор менее 0,1 мм будет наблюдаться эффект проскальзывания газа.

Керамический блок может быть выполнен с одномодальным (фиг. 2а) или полимодальным (фиг. 2в) распределением пор 3 по размерам.

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственное распределение пор 3 (одномодальное или полимодальное).

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственный размер пор 3 (фиг. 2б).

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух оксидов металлов Zr, Ce, Al, Mg.

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух твердых растворов на основе оксидов металлов, например $\text{Zr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($0,97 \leq x \leq 0,6$), $\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($0,95 \leq x \leq 0,6$), $\text{Zr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($0,95 \leq x \leq 0,6$), $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($0,95 \leq x \leq 0,6$), $\text{Zr}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($0,99 \leq x \leq 0,9$). Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух сложных оксидов, например, CeZrO_4 , $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LaNiO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}$), $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}' = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Te}$).

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов и/или твердых растворов на основе оксидов металлов и/или сложных оксидов, $\text{Zr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1,0 \leq x \leq 0,6$) + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$), $\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$) + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$), $\text{Zr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$) + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$), Al_2O_3 + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$), $\text{MgO} + \text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$) и/или сложных оксидов Al_2O_3 + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d} + \text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}$), $\text{Zr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1,0 \leq x \leq 0,6$) + $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0,6$) + $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}' = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Te}$), $\text{Zr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_{2-d}$ ($1,0 \leq x \leq 0,6$) + LaNiO_3 .

Керамический блок может содержать один или несколько уровней, каждый из которых выполнен или из оксида металла, или твердого раствора на основе оксидов металлов, или сложного оксида и металлов, таких как: Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации.

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов и/или твердых растворов на основе оксидов металлов, и/или сложных оксидов и металлов таких как Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации.

Керамический блок может содержать от одного до пяти уровней, каждый из которых может иметь один, два, или три слоя (фиг. 3).

Предлагаемую многофункциональную основу для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента изготавливают одним из представленных ниже способов. Первый способ - репликация структуры полимерной заготовки. Второй способ - образование пор за счет газообразных продуктов при выжигании наполнителя, такого как: полистирольные сферы, полиэтилен, ПВХ, графит, сахар, крахмал, мочевины, биоуглерод (ил, солома, рис, тростник, кокос), воск, парафин, карбид кремния, карбонаты (циркония, магния, кальция), алюминиевый порошок. Третий способ - спекание золь, образованных химической реакцией между компонентами или вспенивание в вакууме жидкого шликера. Четвертый способ - применение технологии 3D печати.

В данном изобретении использовали метод повторения структуры полимерной заготовки. Процесс изготовления заключался в пропитывании керамическим шликером заготовки из ретикулированного пенополиуретана, с последующим ее выжиганием и спеканием. Шликер состоял из порошка материала керамического блока и органического связующего, такого как поливинилбутираль.

В данном изобретении мембранно-электродный блок наносили на многофункциональную основу в

соответствующем порядке в виде пленок. Пленки изготавливали путем литья шликера, состоящего из пластификатора (триэтиленгликоль-бис-2-этилгексаноат), поливинилбутирала и порошка материала функционального слоя ТОТЭ (оксида никеля и стабилизированного иттрием диоксида циркония для анодного слоя, стабилизированного иттрием диоксида циркония для электролитного слоя, манганита лантана, допированного стронцием, для катодного слоя). После просушивания пленки смачивали исходным шликером и приклеивали к многофункциональной основе. После этого спекали при соответствующих температурах: 1500°C - анодный слой, 1450°C - электролитный слой, 1150°C - катодный слой. Также возможны другие способы нанесения слоев мембранно-электродного блока: химическое осаждение из газовой фазы, термическое и электродуговое осаждение, магнетронное напыление.

Предлагаемая многофункциональная основа для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента работает следующим образом

Угледородное топливо протекает сквозь многофункциональную основу (фиг. 4). За счет заданного градиента давления устанавливается необходимая скорость потока газ, при которой достигается нужная степень утилизации топлива, а высокопористая ячеистая структура с порами в выбранном диапазоне размеров (0,1-10 мм) обеспечивает неразрывное турбулентное движение газа. На границе раздела сред, в ламинарном подслое, за счет каталитической активности материалов многофункциональной основы, происходит процесс риформинга (реакции 2). При этом в ядре газовой среды образуются высокотурбулизированные потоки, значительно повышающие эффективность процессов тепло- и массопереноса вследствие турбулентной диффузии. Эти потоки доставляют продукты преобразования угледородного топлива (CO и H_2) к границе мембранно-электродного блока ТОТЭ, где происходит процесс их электрохимического окисления ионами кислорода (реакции 3), образовавшимися в реакции 1. В ходе электрохимической реакции (3) образуются H_2O и CO_2 , которые общим потоком выводятся за пределы многофункциональной основы, и электроны, которые направляются во внешнюю цепь нагрузки.

Использование каталитически активной керамики с высокопористой ячеистой структурой в качестве опоры мембранно-электродного блока в настоящем изобретении позволяет придать необходимую механическую прочность единичному твердооксидному топливному элементу, сохранить оптимальное соотношение толщин функциональных слоев мембранно-электродного блока, организовать риформирование угледородного топлива непосредственно в ТОТЭ, а также подвод топлива к электроду и отводу от него продуктов реакции.

Ниже представлены примеры конкретного осуществления предлагаемого изобретения.

Пример 1.

Многофункциональную основу изготавливали методом репликации структуры ретикулированной пенополиуретановой заготовки. Для этого заготовку пропитывали шликером с последующим отжимом. Данный шаг последовательно выполняли 4 раза. После этого высушивали при комнатной температуре на воздухе в течение 12 ч. Отжиг проводили со скоростью 100°C/ч с выдержкой при максимальной для каждого состава (табл. 1) температуре (температура спекания) в течение 8 ч.

Шликер состоял сухой смеси (18 мас.% поливинилбутирала и 82 мас.% оксидного наполнителя) и этилового спирта (не менее 50 об.% от объема сухой смеси). В качестве оксидного наполнителя использовали составы: $\text{Zr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ + 40 мас.% NiO , CeO_2 + 8% Cu , Al_2O_3 .

Результаты экспериментальной оценки образцов многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента представлены в табл. 1 (образцы № 1-3).

Пример 2.

Керамический блок многофункциональной основы был изготовлен по примеру 1. В качестве заготовок был взят пенополиуретан со средним размером пор 4, 2, 0,8 и 0,5 мм. Формирование многоуровневого керамического блока происходило путем склеивания до спекания пенополиуретановых заготовок, пропитанных шликером. Для образца № 11 (табл. 1) уровень 1 заготовку, пропитанную соответствующим шликером, приклеивали к спеченным совместно уровню 3 и 2. После этого многоуровневые образцы высушивались на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем образцы спекали при температуре 1500°C в течение 4 ч. Результаты экспериментальной оценки образцов многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента представлены в табл. 1 (образцы № 8-11).

Пример 3.

На керамический блок, изготовленный по примеру 1 и 2, из материалов Al_2O_3 , $\text{Zr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (в данном изобретении слой 1), наносили дополнительные слои. Для этого, керамический блок пропитывали шликером из сухой смеси (90 мас.% оксидных материалов и 10 мас.% поливинилбутирала) и этилового спирта (не менее 70 об.% от объема сухой смеси). В качестве оксидных материалов использовали: CeO_2 + 8% Cu , CeO_2 + 2% Pt , $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$. Образцы спекали при температуре 1500°C. Результаты экспериментальной оценки образцов многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента представлены в табл. 1 (образцы № 4-7, 10-11).

Пример 4.

На многофункциональную основу, изготовленную по примеру 1, 2, 3, функциональные слои мембранно-электродного блока наносили по технологии литья тонких керамических пленок. Слои наносили

последовательно, после спекания предыдущего слоя.

Анодный функциональный слой был изготовлен из шликера с составом: сухая смесь (74 мас.% $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{2-d}$ + 40 мас.% NiO, 18 мас.% поливинилбутираль, 8% - картофельный крахмал) и этиловый спирт (не менее 60 об.% от объема сухой смеси). Спекание проводили при температуре 1500°C в течение 3 ч. Затем наносили слой электролита. Состав шликера: сухая смесь (95 мас.% ($Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{2-d}$), 5 мас.% поливинилбутираля) и этиловый спирт (не менее 60 об.% от объема сухой смеси). Спекание проводили по режиму, включающему скорость нагрева - 100°C/ч, выдержку в течение 2 ч при температуре 1200°C и в течение 15 ч при температуре 1450°C, охлаждение со скоростью от 100 до 800°C. Шликер для изготовления катодного слоя включал в себя сухую смесь (85 мас.% ($La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$), 15 мас.% поливинилбутираля) и этиловый спирт (не менее 60 об.% от объема сухой смеси). Спекание проводили при температуре 1150°C.

Результаты экспериментальной оценки образцов многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента представлены в таблице.

Таблица. Результаты экспериментальной оценки образцов многофункциональной основы для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента

№ образца	Состав многофункциональной основы	Средний размер пор, мм	Пористость, %	Температура спекания, °С	Прочность на сжатие, МПа	Термостойкость (N- количество теплосмен от 900 до 25°С)	Степень конверсии метана, %
Многофункциональная основа, выполненная в 1 уровень в один слой							
1	Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d} + 40% масс. Ni	1	85	1550	2.0	не менее 3	96
2	CeO ₂ +8%Cu	1	85	1550	1.0	не менее 3	91
3	Al ₂ O ₃	2	85	1550	1,8	не менее 3	3
Многофункциональная основа выполнена в 1 уровень в 2 или 3 слоя. (Нумерация слоев идет от внутреннего к наружному)							
4	(слой 1) Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d}	1	1	1550	1.9	не менее 3	91
	(слой 2) CeO ₂ +8%Cu			1450			
5	(слой 1) Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d}	5	90	1550	1.6	не менее 3	89
	(слой 2) CeO ₂ +8%Cu			1450			
6	(слой 1) Al ₂ O ₃	1	85	1550	1,8	не менее 3	30
	(слой 2) Sr ₂ MgMoO ₆			1450			
7	(слой 1) Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d}	1	85	1500	1,8	не менее 3	50
	(слой 2) CeO ₂			1450			
	(слой 3) Sr ₂ MgMoO ₆			1450			
Многофункциональная основа выполнена в один или несколько уровней с разными средним размером пор и из разных материалов материалами (нумерация уровней идет от мембранно-электродного блока)							
8	уровень 2 CeO ₂ +8%Cu	1,0	85	1550	1.0	не менее 3	93
	уровень 1 Sr ₂ MgMoO ₆	0,1	70	1450			
9	уровень 2 Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d} +40% масс. Ni	2,0	88	1550	2.0	не менее 3	96
	уровень 1 Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d} +40% масс. Ni	0,7	68				
	уровень 2	1,2	87	1550	1,8	не менее 3	94
10	(слой 1) Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d}	0,5	70	1450			
	(слой 2) CeO ₂ +8%Cu			1450			
11	уровень 3 Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d} +3% масс. Pt	2,0	85	1550	1,8	не менее 3	94
	(слой 1) Zr _{0,9} Ca _{0,1} O _{3-d} (слой 2) CeO ₂ +8%Cu	0,5	70	1550			
				1450			
	уровень 1 Sr ₂ MgMoO ₆	0,2	65	1400			

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многофункциональная основа для мембранно-электродного блока твердооксидного топливного элемента, обеспечивающая подвод топлива и отвод продуктов реакции, отличающаяся тем, что несущая опора выполнена в виде каталитически активного керамического блока с пористостью до 90%, ячеистая структура которого с преимущественно открытыми порами, размером 0,1-5,0 мм, выполнена с одномодальным или полимодальным распределением пор по размерам.

2. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственное распределение пор - одномодальное или полимодальное.

3. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых имеет собственный размер пор.

4. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или нескольких оксидов металлов Zr, Ce, Al, Mg.

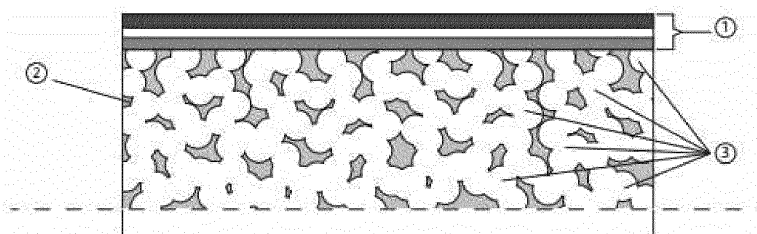
5. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух твердых растворов на основе оксидов металлов, таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$).

6. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из одного или двух сложных оксидов, таких как $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$.

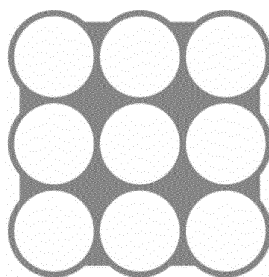
7. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов таких как Zr, Ce, Al, Mg, и/или твердых растворов на основе оксидов металлов, таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$), и/или сложных оксидов, $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$ (например, $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), Al_2O_3 + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), MgO + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$), Al_2O_3 + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ + $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($1 \leq x \leq 0.6$) + $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($1.0 \leq x \leq 0.6$) + $LaNiO_3$).

8. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из оксида металла или твердого раствора на основе оксидов металлов, или сложного оксида и металлов, таких как Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации.

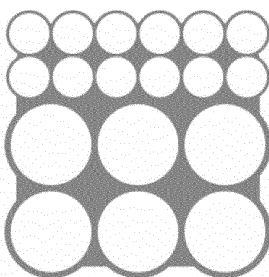
9. Многофункциональная основа по п.1, отличающаяся тем, что керамический блок содержит от одного до пяти уровней, каждый из которых выполнен из комбинации оксидов металлов, таких как Zr, Ce, Al, Mg и/или твердых растворов на основе оксидов металлов, таких как $Zr_xCa_{1-x}O_{2-d}$ ($0.97 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xMg_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Ce_xY_{1-x}O_{2-d}$ ($0.95 \leq x \leq 0.6$), $Zr_xAl_{1-x}O_{2-d}$ ($0.99 \leq x \leq 0.9$), и/или сложных оксидов, таких как $CeZrO_4$, $Y_2Zr_2O_7$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_3$ ($M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe$), $A_2B'B''O_6$ ($A = Sr, Ba; B' = Fe, Ni, Mg; B'' = Mo, W, Te$), $LaNiO_3$ и металлов, таких как Pt, Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, как в отдельности, так и в их комбинации.



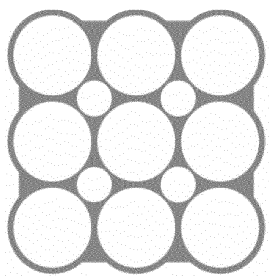
Фиг. 1



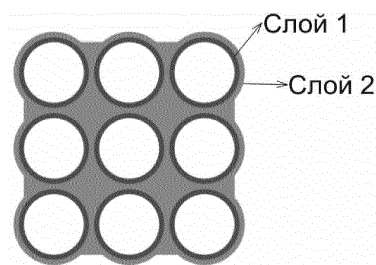
Фиг. 2а



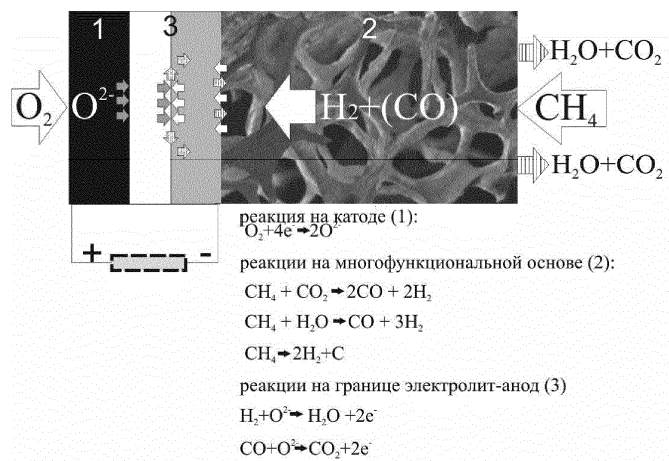
Фиг. 2б



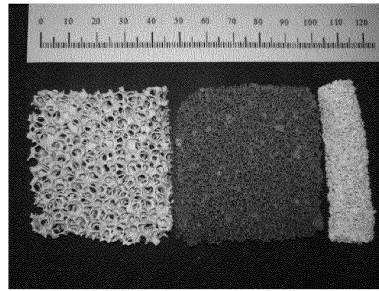
Фиг. 2в



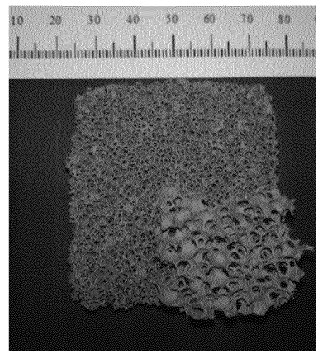
Фиг. 3



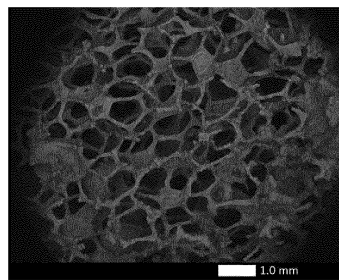
Фиг. 4



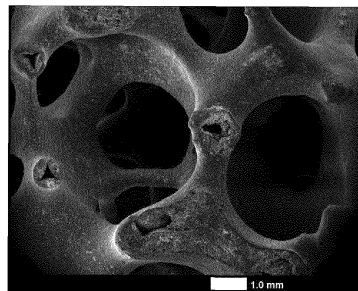
Фиг. 5



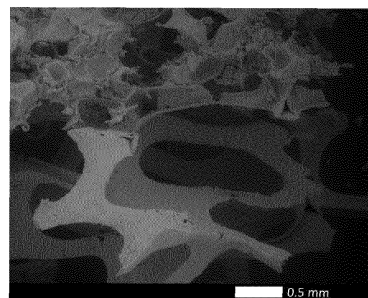
Фиг. 6



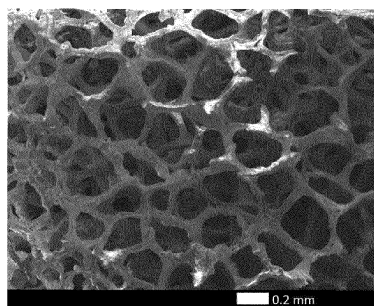
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10

