

Газодиффузионные подложки топливных элементов. Промышленный выпуск

Редакция приносит свои извинения за ошибки, возникшие вследствие технических сбоев при подготовке № 3(6), 2008, и публикует статью повторно

Проанализирован промышленный выпуск топливных элементов и их компонентов, а также технология изготовления и технические характеристики газодиффузионных подложек (ГДП) фирмы SGL Group. Показаны некоторые закономерности и особенности создания ГДП как технически сложного продукта.

В настоящее время топливные элементы (ТЭ) и батареи широко используются для выработки электроэнергии на транспорте, в коммунальном хозяйстве, в переносных электронных устройствах и других приложениях [1]. К наиболее распространенным типам топливных элементов относятся [1–4] фосфорно-кислотные, с полимерными протонообменными мембранами, щелочные, метанольные прямого преобразования (МППТЭ), регенеративные, цинко-воздушные, микробные, на основе расплавов карбонатов, твердооксидные, с протонопроводящей керамикой.

Одним из необходимых компонентов первых семи типов ТЭ является элемент конструкции в виде листового материала с высокой пористостью, хорошо пропускающий газы, участвующие в электрохимических реакциях, обладающий высокой электропроводностью. По сложившейся терминологии такой элемент называют газодиффузионной подложкой (ГДП).

Кратко рассмотрим конструкцию ТЭ на примере полимерных протонообменных мембранных топливных элементов (ППМТЭ) и остановимся на роли ГДП.

На рис. 1 представлена схема ТЭ, в котором в качестве электролита используется полимерная протонообменная мембрана на основе фторполимеров (например, марки Nafion® фирмы Du Pont) или полибензимидазола [5].

Газодиффузионные подложки являются важным компонентом ТЭ и выполняют следующие функции [6, 7]: доставляют газы и жидкие реагенты (топливо и окислитель) к нужным электродам и распределяют реагенты необходимым и контролируемым образом; обеспечивают механическую поддержку мембран и электрокаталитических слоев катализатора; подводят и отводят электроны к/от электродов; помогают отводить тепло; обеспечивают передачу нагрузок уплотнителей сборки батареи ТЭ; участвуют в сопряжении внутренних частей батареи ТЭ.

Неудивительно, что ведущие мировые производители систем с ТЭ уделяют пристальное внимание как техническим и эксплуатационным характеристикам ГДП, так и их стоимости.

Согласно исследовательскому проекту «Оценка стоимости массового производства систем на основе топливных элементов прямого преобразования водорода с использованием протонообменных мембран, для автомобилестроения» [8], финансируемому Департаментом энергетики США с 17 февраля 2006 г. до февраля 2011 г., наиболее значимыми для рынка компонентами батареи топливных элементов являются биполярные пластины и мембранно-электродные сборки (МЭБ). МЭБ представляет

собой конструкцию, состоящую из покрытой катализатором мембраны, находящейся между двумя слоями ГДП, которые соединяют горячим прессованием. Газодиффузионные подложки и каталитические чернила являются наиболее дорогими субкомпонентами МЭБ в составе батареи ТЭ. На рис. 2 представлено распределение стоимости компонентов в батарее из 93 активных ТЭ, каждый из которых имеет МЭБ и две биполярные пластины.

В рассматриваемой модели ГДП представляет собой двухслойную конструкцию, в которой микропористый слой нанесен поверх макропористой углеродной основы. Оценка проведена на основе цен фирмы SGL Carbon.

Авторами работы [8] показано, что стоимость ГДП весьма велика — 114 \$/м² при низком объеме выпуска, но снижается до 12 \$/м² при объемах выпуска 500 тыс. батарей в год. Стоимость материалов микропористого слоя и стоимость его нанесения значительно ниже стоимости макропористой основы ГДП, а суммарная стоимость ГДП должна быть снижена с 42,98 \$/кВт полной вырабатываемой энергии (технология 2007 г., 1000 систем в год) до 3,27 \$/кВт (технология 2015 г., 500 тыс. систем в год).

Таким образом, при организации промышленного производства батарей ТЭ прежде всего необходимо работать над уменьшением стоимости мембраны, ГДП и каталитически-активных слоев. В 2008 г. повышенное внимание также будет уделяться фундаментальному анализу макропористой основы ГДП [8].

В качестве характерного примера рассмотрим подход фирмы SGL Group к дизайну ГДП при промышленном выпуске.

SGL Group (SGL CARBON AG — вторая по величине после Daimler компания Германии; <http://www.sglcarbon.com>) является крупным мировым производителем разных видов продукции из углерода [9]. Фирма имеет собственное производство углеродных волокон на основе полиакрилонитрила, включающее следующие технологические операции: окисление ПАН-волокон, карбонизацию, финишную обработку. Мощность производства — несколько десятков тысяч квадратных метров в год в виде рулонов полностью обработанных ГДП. ГДП выпускаются по оригинальным технологиям, аттестованным по стандарту качества ISO 9001:2000.

ГДП фирмы SGL Group имеют структуру бумаги или нетканого материала. На рис. 3 представлена классификация выпускаемых подложек [9].

Ниже приведены рекомендуемые производителем области применения различных марок ГДП и критерии их выбора в зависимости от условий использования (табл. 1, рис. 4).

Рассмотрим технологию изготовления и свойства различных марок ГДП [9, 10].

Технология изготовления и свойства ГДП торговой марки SIGRACET® серии GDL 10

SIGRACET® — зарегистрированная торговая марка компании SGL Group.

ГДП торговой марки SIGRACET® являются графитированными неткаными материалами на основе углеродных волокон — бумагами или войлоками, специально спроектированными, чтобы обеспечивать подвод реагирующих газов и отвод образовавшейся в процессе реакции жидкой воды от электрокаталитических слоев

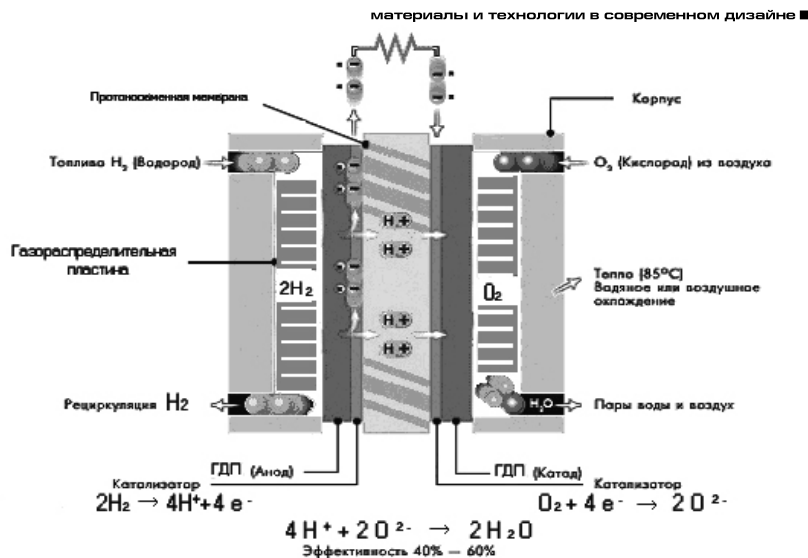


Рис. 1. Схема топливного элемента, в котором в качестве электролита используется полимерная протонообменная мембрана [6]

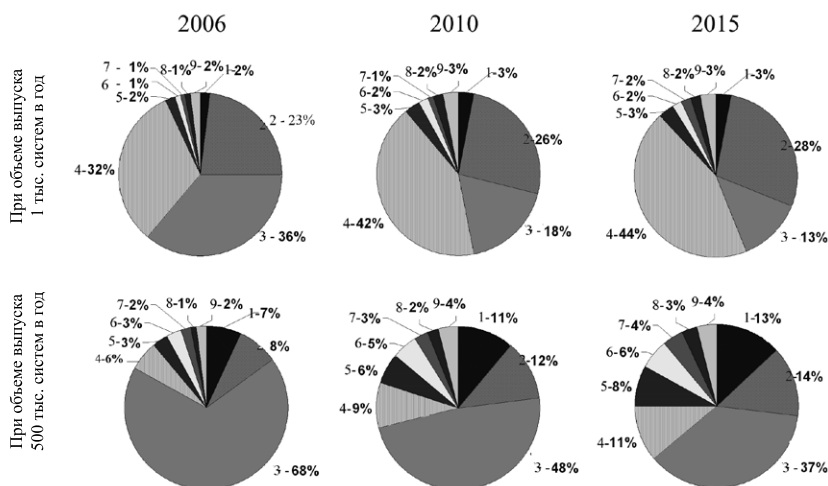


Рис. 2. Изменение распределения стоимости компонентов батареи топливных элементов в различные периоды их производства: 1 — газораспределительные пластины (отштампованные); 2 — газодиффузионные подложки (ГДП); 3 — каталитические чернила; 4 — мембраны и нанесение катализатора; 5 — рамка МЭБ/герметизирующие прокладки; 6 — прокладки охлаждения; 7 — оконечные пластины и токосъемники; 8 — сборка батареи; 9 — другое

ТЭ с полимерными протонообменными мембранами.

ГДП марки GDL 10 производятся по новой для SGL Group технологии. Этот материал имеет структуру с открытыми порами, хорошую механическую прочность, высокую электропроводность и предназначен для использования в рабочих условиях от средних до высоких влажностей и повы-

шенных плотностях тока. GDL 10 могут быть использованы как при низких, так и при высоких температурах функционирования сборок ТЭ, как при атмосферном, так и при избыточном давлении газов. GDL 10 подходят для стационарных и портативных систем получения энергии.

Продemonстрировано, что ГДП марки GDL 10 можно использовать

как катодные ГДП или анодные жидкостные диффузионные подложки в МППТЭ.

GDL 10 вырабатываются SGL Group на собственном производстве уже готовыми для дальнейших технологических операций в производстве ТЭ.

Этапами производства ГДП с высокой добавленной стоимостью является: пропитка объема волокнистой матрицы политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и нанесение с одной стороны подложки стандартного микропористого

слоя на основе смеси углерод/ПТФЭ.

Результатом является «законченная ГДП», пригодная к любому виду соединения с полимерной мембраной. Свойства ГДП марки GDL 10 представлены в табл. 2.

GDL 10 являются трехмерными по ориентации волокон неткаными материалами. Они более сжимаемы и пружинисты по сравнению с типичными двухмерными бумагами.

Компания SGL Group рекомендует использовать максимальные сжимающие нагрузки при соединении с мембранами, покрытыми

катализатором или при использовании сборок ТЭ. Сжимаемость ГДП нужно учитывать при конструировании уплотнителей ТЭ или сборок.

Пружинистые ГДП полезны для получения равномерного электрического контакта за счет компенсации изменений размеров других компонентов, таких как мембраны, которые разбухают во время работы батареи ТЭ.

Как и у других волокнистых материалов, полученных в непрерывном производстве, наблюдаются разные свойства в направлении выработки и в перпендикулярном направлении, коэффициент анизотропии обычно равен 4:6 [10].

Свойства ГДП марки GDL 34 и GDL 35

После выхода на рынок ГДП марки GDL 30/31 с толщиной 300 мкм, SGL Group продолжила дальнейшее улучшение выходной продукции и ее параметров. Коммерческому рынку предложены новейшие типы GDL 34 и GDL 35. Были сделаны большие инвестиции в разработку этих продуктов и задействованы ресурсы многих подразделений компании SGL Group.

Потребители подтвердили высокое соответствие заявленных и реальных свойств. Существенно улучшена однородность свойств между партиями и в одной партии: общее отклонение свойств оказалось менее чем $\pm 10\%$; значительно улучшена плоскостность поверхности; значительно уменьшено проявление дефективных пятен в рулонах; увеличена длина рулона; наилучшие характеристики при различных условиях эксплуатации.

ГДП SGL Group обладают и другими положительными качествами: производятся и используются как готовая к применению продукция в непрерывных рулонах; производятся с применением технологий нетканых материалов; гидрофобная обработка подложек проводится до желаемого уровня путем нанесения политетрафто-

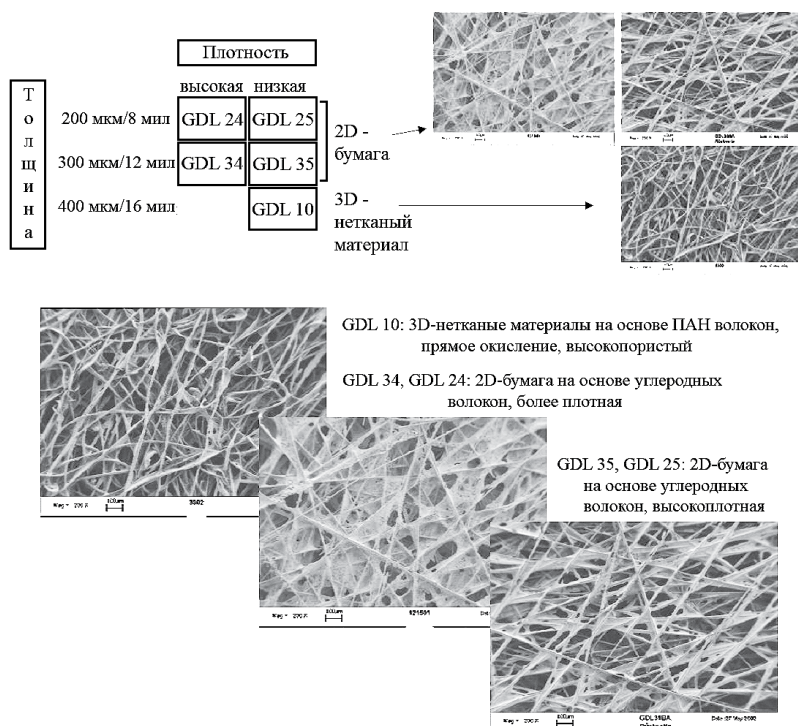


Рис. 3. Классификация ГДП компании «SGL Group»

Таблица 1. Рекомендуемые области применения различных марок ГДП

Применение	Марка ГДП				
	GDL 10 BC	GDL 35 BC	GDL 25 BC	GDL 24 BC	GDL 34 BC
Стационарные для жилых объектов	+				
Портативные				+	+
Автомобильные			+	+	
МППТЭ *	+	+	+		
Структурная единица	УВ	УВ	УВ	УВ	УВ
Конструкция	Нетканый материал	Бумага	Бумага	Бумага	Бумага

* — ТЭ с прямым электрохимическим окислением метанола; различная степень водоотталкивающей обработки ГДП со стороны анода и катода.

Как определить наиболее подходящий тип ГДП

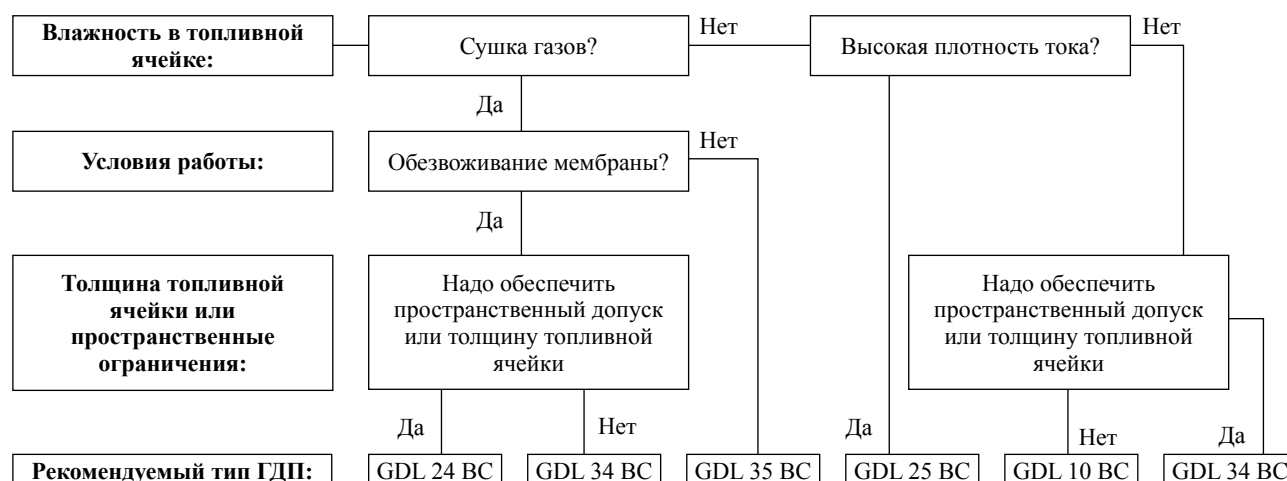


Рис. 4. Рекомендации фирмы SGL Group по применению различных типов ГДП в зависимости от условий эксплуатации

рэтилена по толщине материала; углеволокнистая основа покрывается уникальным микропористым слоем SGL Group для лучшего контакта с мембраной, управления водой и механической защиты. ГДП SGL Group реализуют концепцию более низкой и более высокой пористости (GDL 34 — более низкая, GDL 35 — более высокая пористость) для работы при разном уровне влажности ТЭ. Свойства ГДП марки GDL 34/35 показаны в табл. 3.

GDL 34/35 являются неткаными материалами, полученными по бумажной технологии, имеющими двухмерную структуру, с меньшей толщиной, более высокой жесткостью и меньшей сжимаемостью по сравнению с GDL 10.

Рекомендуются максимальные сжимающие нагрузки в случае использования с прижатием к мембранам, покрытым катализатором, или в сборке топливных батарей. Свойство сжимаемости также должно учитываться при проектировании уплотнителей.

Свойства ГДП марки GDL 24 и GDL 25

В 2002 г. рынку были предложены ГДП толщиной около 200 мкм марки GDL 20/21. В настоящее время им на смену пришли подложки GDL 24/25.

Потребительские свойства GDL 24/25 аналогичны отмеченным выше для GDL 34/35. Также реализована концепция более низкой (GDL 24) и более высокой (GDL 25) пористости. Свойства этих марок ГДП представлены в табл. 4.

GDL 24/25 являются двухмерными неткаными материалами, разработанными с целью получения меньшей толщины, большей жесткости на изгиб, более низкой остаточной деформации и более низкой сжимаемости по сравнению с GDL 10.

GDL 24/25 обладают значительно меньшим разбросом значений по толщине и поверхностной плотности и пониженным фактором анизотропии свойств в направлении

машиной выработки и в перпендикулярном направлении.

Рекомендации по сжимающим нагрузкам и созданию уплотнений аналогичны ранее указанным для GDL 10, GDL 34/35.

ГДП SGL Group всех марок поставляются в рулонах длиной 75 ± 25 м. Стандартная ширина рулона составляет 45 см, но можно заказать разрезанные по ширине рулоны: $2 \times 22,5$ см или 3×15 см и т. д. Также можно специально заказать отштампованные листы с требуемой геометрией.

Стандартная пропитка политетрафторэтиленом — 5 масс. %. Поставляются ГДП с пропиткой 0, 5, 10, 20, 30 масс. %. Например, GDL типа «AA» — ГДП без гидрофо-

Таблица 2. Свойства SIGRACET® GDL 10

Свойство	Единицы	GDL 10 BA	GDL 10 BB	GDL 10 BC
Толщина*	мкм	400	420	420
Поверхностная плотность	г/м²	85	125	135
Пористость	%	88	84	82
Газопроницаемость**	см³/(см²·с)	85	3	1,45
Электрическое сопротивление (перпендикулярно поверхности)***	МОм·см²	< 12	< 15	< 16

* — под давлением 0,45 Н/см², образец диаметром 30 мм; ** — модель Gurley 4118, 300 см³, отверстие диаметром 0,645 см², 304 Па, образец диаметром 30 мм; *** — измерение по двум точкам, круглые (диаметр 25 мм) покрытые золотом контакты, 100 Н/см².

бизирующей пропитки и микропористого слоя; «ВА» — с 5 масс. % пропиткой ПТФЭ, но без микропористого слоя; «ВС» — ГДП с 5 масс. % пропиткой ПТФЭ и стандартным микропористым слоем с одной стороны.

Проанализируем вышеизложенное.

Упрощенная модель дизайна как системы взаимодействующих элементов и связей: заказчик (фирма), исполнитель (фирма, специалисты), потребитель (рынок ГДП и ТЭ); технологии (собственные или привнесенные); конечные продукты; области самореализации дизайна в создании конечных продуктов; процессы и связи, — представлена на рис. 5.

Рассмотрим характерные этапы дизайна в жизненном цикле ГДП.

1. В 1999 г. разработка первой марки ГДП фирмы SGL Group завершилась [11], и газодиффу-

зионные подложки как продукт промышленного дизайна вышли на потребительский рынок.

Базовая функциональность продукта (минимальный набор выполняемых функций, определяющих продукт как жизнеспособную систему, делающих его интересным для потребителя) обеспечена следующим: материал конструкции ГДП — углерод в форме графитированного волокна; элементы конструкции — отрезки углеродного волокна; сборка конструкции проводится по бумажной технологии; конструкция — пористый композит. Толщина — около 300 мкм, высокая пористость, высокая электропроводность, высокая коррозионная стойкость. *Потенциал развития* продукта обеспечен следующим: сборка — по бумажной технологии, которая позволяет варьировать элементами конструкции, связующими полимерами

и т. д., что дает возможность целенаправленно управлять свойствами конечного композита (толщиной, пористостью, воздухопроницаемостью, электропроводностью и пр.). *Прибыль* обеспечена применением высокопроизводительной бумажной технологии; производством в непрерывном процессе рулонного материала; расширением ассортимента за счет концепции двух типов ГДП с различными значениями пористости.

2. Расширена функциональность и потребительские свойства за счет перехода на выпуск ГДП с меньшей толщиной — около 200 мкм.

3. Потребительские свойства расширены, обеспечена высокая добавочная стоимость в процессе производства за счет гидрофобизирующей пропитки объема композита.

4. Потребительские свойства дополнительно расширены, обеспечена еще большая добавочная стоимость за счет нанесения микропористого слоя.

5. Создание и промышленный выпуск ГДП марок GDL 34/35 и GDL 24/25.

6. Завершен жизненный цикл ГДП марок GDL 30/31, GDL 20/21. Причиной прекращения выпуска GDL 30/31 и GDL 20/21, возможно, является желание производителя снизить себестоимость продукции за счет перехода на использование другого сырья (с низкой степенью графитации), обладающего меньшей стоимостью по сравнению с графитированным углеволокном, но одновременно и более низкими электрическими характеристиками. На этот факт указывает отсутствие информации о свойствах ГДП без пропитки и МПС (тип АА) и об удельном электрическом сопротивлении в плоскости ГДП (табл. 2–4), т. е. отсутствуют стандартные параметры для сравнения с ГДП других производителей. На использование для производства ГДП волокон с пониженной степенью графитации указывает и то, что они имеют наименьшую темпе-

Таблица 3. Свойства SIGRACET® GDL 34/35

Свойство	Единицы	GDL 34 BA	GDL 34 BC	GDL 35 BA	GDL 35 BC
Толщина*	мкм	280	315	300	325
Поверхностная плотность	г/м²	86	140	54	110
Пористость	%	83	75	90	80
Воздухопроницаемость**	см³/(см²·с)	45	0,35	170	1,5
Электрическое сопротивление (перпендикулярно поверхности)***	МОм·см²	< 11	< 14	< 12	< 15

* — под давлением 0,25 Н/см², образец диаметром 13 мм; ** — модель Gurley 4118,300 см³, отверстие диаметром 0,645 см²; *** — измерение по двум точкам, круглые (диаметр 25 мм) покрытые золотом контакты под давлением 10 бар.

Таблица 4. Свойства SIGRACET® GDL 24/25

Свойство	Единицы	GDL 24 BA	GDL 24 BC	GDL 25 BA	GDL 25 BC
Толщина*	мкм	190	235	190	235
Объемный вес	г/м²	54	100	40	86
Пористость	%	84	76	88	80
Воздухопроницаемость**	см³/(см²·с)	60	0,6	210	1,0
Электрическое сопротивление (перпендикулярно поверхности)***	МОм·см²	< 10	< 12	< 10	< 12

* — ниже 0,25 Н/см², образец диаметром 13 мм; ** — модель Gurley 4118,300 см³, отверстие диаметром 0,645 см²; *** — двухэлектродная схема измерения, круглые (диаметр 25 мм) покрытые золотом контакты под давлением 10 бар.

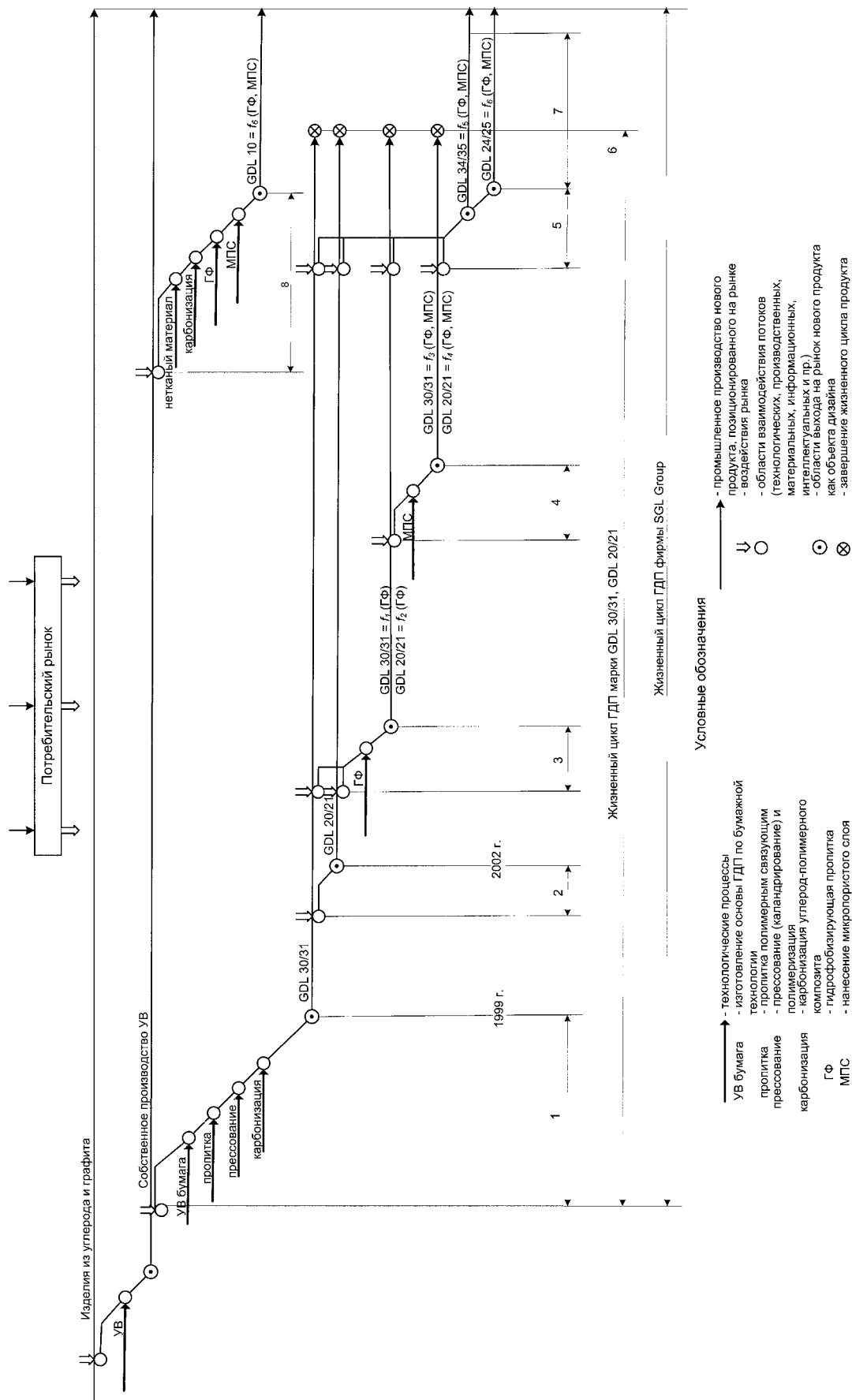


Рис. 5. Упрощенная модель дизайна ГДП фирмы SGL Group

ратуру графитации по сравнению с волокнами фирмы Spectracorp и фирмы Toray [12].

7. Доработка технологии для получения ГДП с высокой однородностью свойств, плоскостностью, минимальным проявлением дефектных пятен и пр.

Технико-технологические параметры ГДП марок GDL 34/35 и GDL 24/25 близки к пределу: увеличение прибыли уже невозможно за счет улучшения этих параметров.

8. Вывод на рынок нового продукта — ГДП марки GDL 10.

Базовая функциональность GDL 10 обеспечивается следующим: материал конструкции — углерод в форме карбонизованного волокна; элемент конструкции — углеродное волокно большой длины; сборка конструкции — по технологии нетканых материалов (вероятно, гидроструйный метод переплетения) с последующей карбонизацией, трехмерная структура конструкции. *Потенциал функциональности* обеспечен достоинствами новой технологии сборки. *Прибыль* обеспечена применением новой, более прогрессивной технологии сборки конструкции, получением конечного продукта по менее затратной технологии: не требуется изготовление композита путем пропитки связующими; конечной технологической операцией изготовления первичной подложки является карбонизация.

Новый продукт целенаправленно создавался для рынка стационарных ТЭ для жилых помещений, т. е. того рынка, где не требуются минимальные габариты ТЭ (толщи-

на ГДП около 400 мкм, что увеличивает толщину батареи ТЭ).

Очевидно, что при дизайне ГДП марки GDL 10 целью являлось получение продукта с минимальной себестоимостью.

Таким образом, цель создания объекта дизайна определяется рынком, заказчиком, а также может задаваться государственными органами, определяющими политику развития научно-технических направлений (см., например, [8], документы Департамента энергетики США: www.doe.gov), вплоть до установления конкретных цен на перспективную научно-техническую продукцию. Промышленный дизайн технически сложных изделий направлен на реализацию цели путем создания рыночного продукта, ценность которого определяется участниками процесса дизайна. Объект дизайна для успешного позиционирования на рынке должен обладать базовой функциональностью и потенциалом ее развития.

В настоящее время производители ориентируют выпуск ГДП на сформировавшиеся потребительские рынки. Дизайн ГДП направлен на снижение стоимости ГДП как конечного рыночного продукта; на снижение стоимости ГДП при производстве ТЭ в целом; на улучшение технических параметров ГДП, определяющих функциональность изделия.

Литература

1. Fuel Cell Basics. Applications. Types of Fuel Cell. — <http://fuelcells.org/>

2. Топливные элементы. — <http://energotel.ru/index.php?d=likbez&p=te>

3. Типы топливных элементов. — <http://www.ieer.org/ensec/no-11/no11russ/box2.html>

4. Types of Fuel Cells. — http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html

5. Пластмассовые мембраны топливных элементов. — http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=537&cat_id=7

6. How Fuel Cells Work. — www.ballard.com/about_ballard/resources/how_fuel_cells_work.htm

7. Gas Diffusion Layer Products. Application overview. — <http://www.Ballard.com/carbon-fiber/gas-diffusion-layer-products/application-overview.htm>

8. Brian, D. Mass Production Cost Estimation for Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Automotive Applications / D. Brian [et al] // FY. Annual Progress Report. DOE Hydrogen Program. — 2007. — P. 700–704. — http://hydrogen.energy.gov/pdfs/progress07/v_a_6_james.pdf

9. Heine, M. Fuel Cell Components. Sigracet® / M. Heine, T. Damjanović. — http://www.etpsmr.org/contents/downloadable-documents/Public%20Download%20Area/Heine_27062007.pdf

10. Sigracet® Fuel Cell Components. — <http://www.sglcarbon.com>

11. SGL Group. — http://en.wikipedia.org/wiki/SGL_carbon

12. Rangachary, M. Water Transport Exploratory Studies / M. Rangachary [et al] // Los Alamos National Lab Kickoff meeting. 13–14 febr. 2007. — http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/new_fc_borup_lanl.pdf

Ключевые слова: топливный элемент, промышленность, газодиффузионные подложки, технология, свойства.