

Современное состояние и тенденции развития микротопливных элементов

Виталий Гринберг, Александр Скундин,
Евгений Нижниковский (г. Москва)

В статье представлены результаты исследований в области перспективных микротопливных элементов (МТЭ). Рассмотрены новейшие кремниевые микро- и нанотехнологии, технологии получения наноструктурированных катализаторов, вопросы конструирования МТЭ мощностью 0,5...20 Вт. Описаны боргидридные МТЭ, комбинированные (гибридные) системы и МТЭ со смешанным реагентом. Представлены результаты электрохимических испытаний макетов МТЭ.

ВВЕДЕНИЕ

Более 100 лет назад Вильгельм Оствальд (1853–1932) предложил источник тока в виде реактора, в который извне подаются топливо и окислитель и в котором в результате реакции окисления-восстановления происходит генерирование электрической энергии [1]. Большинство исследователей рассматривали такие топливные элементы (ТЭ) как крупногабаритные источники энергии с мощностью от единиц киловатт до сотен мегаватт. Однако в последние годы активно обсуждается идея создания миниатюрных ТЭ и энергоустановок на их основе для источников питания портативной электроники, например, для замены традиционных никель-металлгидридных и литий-ионных аккумуляторов в сотовых телефонах, навигаторах, ноутбуках и т.п. [2].

Возможности совершенствования никель-металлгидридных и литий-ионных аккумуляторов в основном исчерпаны, и по мере дальнейшего роста потребностей в энергии их характеристики будут всё больше отставать от требований портативных устройств. Есть основания полагать, что создаваемые блоки питания на основе ТЭ смогут обеспечить в 2–3 раза большую длительность автономной работы телефонов и компьютеров, чем современные аккумуляторные батареи. Со временем это превышение может стать десятикратным.

Разработке микротопливных элементов (МТЭ) придаётся большое значение, в том числе, в рамках программы «Боец 21 века» [3]. Различные области применения требуют источников питания разной мощности. Так, для MP3-проигрывателя требуется источ-

ник питания мощностью от 0,1 до 1 Вт, в мобильных телефонах используются батареи мощностью от 2 до 5 Вт, в ноутбуках – от 15 до 30 Вт; оснащение «Бойца 21 века» требует от 25 до 150 Вт.

Однако практическая разработка МТЭ сопряжена с решением сложных задач. Запас топлива предложено хранить и доставлять в реакторную зону с помощью специальных картриджей. В качестве топлива в МТЭ рекомендован водород либо органические вещества, например метанол. В качестве окислителя может использоваться кислород воздуха.

В число компаний, активно разрабатывающих ТЭ, входят Hitachi и Toshiba. Американские фирмы тоже продемонстрировали возможности технологии, но в последнее время именно японские компании добились значительных успехов в этой области. Хотя большинство компаний демонстрируют заказчикам действующие образцы ТЭ, ни один из крупных поставщиков ещё не заключил контракт на их производство.

Один из крупнейших производителей ноутбуков, компания Toshiba, разрабатывает ТЭ прямого действия на основе метанола (direct methanol fuel cell, DMFC), который обеспечивает портативному компьютеру примерно 5 ч непрерывной работы от одного заряженного картриджа. Новый элемент размером 275 × 75 × 40 мм можно многократно перезаряжать картриджами с метанолом. По мнению аналитиков, в ближайшем будущем разработки Toshiba вряд ли окажут существенное влияние на рынок элементов питания. Однако лучшие из современных технологий традиционных элементов питания – в силу химических ограниче-

ний – допускают повышение их параметров всего на 15...25%, поэтому ТЭ представляются более эффективными источниками питания для портативных устройств.

Прежде чем технологии ТЭ смогут получить широкое распространение, разработчикам придётся решить ряд технических и технологических проблем, таких как подача топлива, выведение продуктов реакции, миниатюризация узлов и высокая стоимость материалов.

Фирма Toshiba сообщила, что она решила проблему миниатюризации, изменив способ разбавления метанола водой для достижения оптимальной концентрации. Оптимальная концентрация метанола в ТЭ составляет 3...6%. Для хранения топлива с такой концентрацией требуется ёмкость, которая слишком велика для мобильных устройств. Компания вышла из положения, разработав систему разбавления метанола водой в процессе работы топливного элемента, что позволяет хранить более концентрированное топливо в картриджах меньшего размера.

Современные МТЭ могут работать при низких температурах. Верхний предел их мощностей не должен превышать сотен ватт, а нижний предел соответствует долям ватта. Диапазон мощностей определяет и сам МТЭ. Если удельная мощность составляет 100 мВт/см², то рабочая поверхность электродов должна варьироваться в пределах от единиц до тысяч квадратных сантиметров. Геометрические размеры элемента определяет не только поверхность, на которой происходят электрохимические реакции, но и пространство, занимаемое топливом, средствами его подачи, средствами контроля и непосредственно корпусом ТЭ. В то же время нежелательно, чтобы элемент был объёмнее и тяжелее того агрегата, который он питает.

Микротопливный элемент – это всегда сборка (батарея) единичных элементов. При этом каждый отдельный ТЭ – это максимально тонкий элемент, состоящий из материала, соче-

тающего в себе свойства газораспределительного и газодиффузионного слоёв, коллектора тока, держателя электролитической мембраны и носителя электрокатализатора. Таким материалом может быть мелкопористый кремний.

КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МТЭ

В работе [4] приведены варианты конструкции водородных МТЭ, позволяющих использовать источники водорода из водного раствора боргидрида натрия и из металлических гидридных систем. Разработаны МТЭ различных конструкций, с использованием тонкоплёночной техники для создания движущихся потоков топлива и окислителя, с токоподводами и каталитическими слоями на кремниевой основе и свободно прикреплённым электролитом из плёнки «Нафион».

Использование кремния в качестве конструкционного материала оказалось очень удобным, так как можно адаптировать отработанную полупроводниковую технологию для изготовления коллекторных плат. Для этого в пластинах кремния вытравливают каналы для подвода топлива и отвода продуктов реакции и между этими пластинами, служащими также токоотводами, размещают мембранно-электродные блоки (МЭБ). Представляется интересной односторонняя конструкция, в которой на пластину из кремния с упомянутыми каналами попеременно нанесены слои анодного и катодного катализаторов с межэлементными соединениями из нитрида кремния, а сверху на всю эту сборку установлена ионообменная мембрана. В этом случае кремний, имеющий достаточно высокое сопротивление, препятствует появлению токов утечки.

Компания Neah использовала в ТЭ многослойные кремниевые ИС, пронизанные порами, и разработала ТЭ для стандартного ноутбука на восьми пористых ИС, который по габаритам не превосходит литий-ионную батарею. Вместе с тем компания признаёт, что работа находится на начальной стадии.

Конструкция электродов на основе кремниевых технологий предусматривает наличие газотранспортного канала, газораспределительных каналов пор и сепарирующей водород палла-

диевой мембраны на дне газотранспортного канала [5]. С противоположной стороны газотранспортного канала на пористой поверхности кремния сформирован каталитический слой на основе платины.

В качестве электролита использована плёнка, полученная из 5-% раствора мембраны «Нафион» в спирте. При толщине 25 мкм плёнка обеспечивала проводимость на уровне 1 мСм/см и выше, при увлажнении от 15 до 100%.

СПОСОБЫ НАНЕСЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЁВ В МТЭ

Работоспособность МТЭ в значительной степени зависит от эффективности работы катализатора. Каталитические слои на протонпроводящую мембрану предложено наносить путём распыления каталитических чернил (катализатор на углеродном носителе в смеси с жидким «Нафионом»). Роль углеродного носителя сводится не только к обеспечению электрического контакта между ультрадисперсным нанокластерным катализатором и электродом ТЭ, но также к стабилизации наноструктуры катализатора и улучшению его электрокаталитических характеристик.

Для снятия диффузионных ограничений используется газодиффузионный электрод, который обычно состоит из гидрофобизированной углеродной бумаги, прикреплённой горячим прессованием к мембране с нанесённым катализатором. В последнее время для снижения затрат драгметаллов и получения ультратонких слоёв электрокатализаторов используют вакуумное физическое и химическое осаждение катализаторов, которое резко уменьшает стоимость изделий и повышает коэффициент использования катализатора. С помощью вакуумного напыления можно создавать тонкие и сложные по форме каталитические слои непосредственно на поверхности мембраны.

Разработки МТЭ не сводятся к уменьшению размеров топливного элемента. Для получения больших напряжений ТЭ соединяют в батареи. Вместе с уменьшением размеров единичного элемента, такой подход приводит к заметному росту стоимости. Поэтому вместо традиционных методов (резки, склейки, приварки, скручивания) применяют методы планарной техноло-

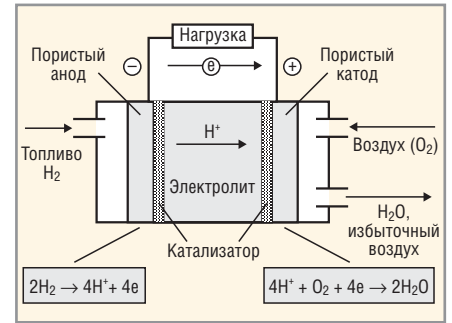


Рис. 1. Принципиальная схема водородно-воздушного МТЭ

Показаны реакции, протекающие на аноде и катоде

гии, включающие фотолитографию, вакуумное осаждение и другие методы, используемые в электронной технике.

КОНСТРУИРОВАНИЕ МТЭ МОЩНОСТЬЮ 0,5...20 Вт

Конструирования МТЭ началось с работ профессора Клауса Йенсена из Массачусетского технологического института, который адаптировал общепринятые для микротопливных элементов технологии, использующие кремний, в качестве основы для сборки топливного элемента. В слоистую структуру входит протонообменная мембрана «Нафион», где катализатор нанесён на мембрану в виде «чернил».

Была предпринята попытка уменьшить омические потери и интегрировать кремний в конструкцию МТЭ. В работе [5] проанализированы результаты исследований, цель которых состояла в разработке конструкций МТЭ и базовых технологий их изготовления, основанных на использовании кремниевых микротехнологий и технологий получения наноструктурированных катализаторов. В этой работе в качестве основного варианта следует рассматривать ТЭ с твёрдополимерной протонпроводящей мембраной (ТПТЭ), которая разделяет анодную и катодную стороны (см. рис. 1). В ТПТЭ на анодной стороне происходит реакция окисления топлива – либо газообразного (водород), либо жидкого (метанол, этанол, глицерин, этиленгликоль). На стороне катода идёт реакция восстановления кислорода воздуха. Обе реакции протекают с участием катализаторов, в качестве которых чаще всего используется платина или её сплавы.

Интерес к использованию кремния обусловлен также его высокой хими-

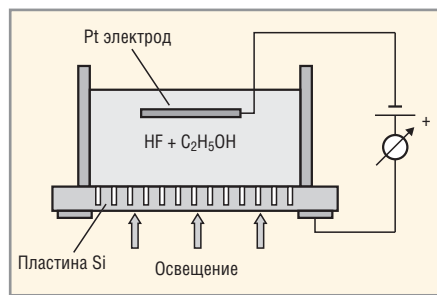


Рис. 2. Схема ячейки для фотоэлектрохимического травления кремния

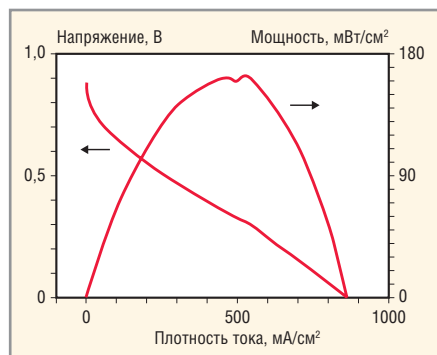


Рис. 3. Характеристики МТЭ с расширенным активным слоем, нанесённым на электроды из пористого кремния

Загрузка платины 48 мкг/см², температура 20°C

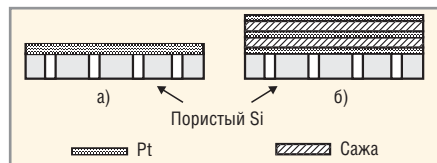


Рис. 4. Каталитические покрытия на электроде из пористого кремния

а) Плотное покрытие из наночастиц платины размером 1,8 нм (количество катализатора ограничено); б) расширенный активный слой из частиц сажи (50 нм) в смеси с полимером «Нафийон» и наночастицами платины (большее количество катализатора и большая суммарная активность)

ческой стойкостью, технологичностью, возможностью получать пористые структуры с развитой поверхностью, управлять электропроводностью объёма и гидрофильностью поверхности таких структур, а также возможностью использовать базовые технологии микроэлектроники.

Получение электродов из макропористого кремния осуществлялось методом электрохимического травления. В качестве исходного материала использовались пластины кремния проводимости n-типа толщиной 200...400 мкм. Травление производилось в растворе плавиковой кислоты и этанола при освещении обратной стороны образца (см. рис. 2). При плотности тока травле-

ния 3...7 мА/см² скорость травления составляла 0,6...0,9 мкм/мин, а максимальная глубина получаемых пор – 180...220 мкм. После электрохимического травления проводилось «вскрытие» пор путём шлифовки и полировки обратной стороны пластины.

При изготовлении электродов из пористого кремния необходимо контролировать их проводимость. Для повышения электропроводности использовалось диффузионное легирование образцов из газовой фазы в окислительной атмосфере (на воздухе). С учётом того, что толщина стенок между порами не превышает 4 мкм и диффузия в стенки идёт равномерно со всех сторон, обеспечивалось сквозное насыщение макропористого кремния легирующей примесью высокой концентрации. В результате легирования минимальные значения удельного сопротивления образцов достигали 10³ Ом/см.

Катализаторы на основе наночастиц платины были сформированы с помощью нового метода лазерного электродиспергирования, основанного на абляции металлической мишени под воздействием мощного импульсно-периодического лазера. Покрытия, состоящие из наночастиц платины, наносились на поверхность пористых кремниевых электродов, полимерные мембраны и на углеродные носители. Средний размер наночастиц платины составлял 1,8 нм, что обеспечило исключительно высокую активность полученных катализаторов в реакциях, протекающих на аноде и катоде водород-кислородных МТЭ.

На рисунке 3 представлены характеристики «напряжение – ток» и «мощность – ток», измеренные в МТЭ с электродами из макропористого кремния, на которые нанесён расширенный активный слой. Структура мембранно-электродной сборки соответствует схеме, показанной на рисунке 1; сборка осуществлялась путём термокомпрессии электродов к протонпроводящей мембране («Нафийон-112») толщиной 100 мкм. ЭДС холостого хода (около 0,9 В) практически не зависела от числа слоёв в расширенной активной зоне.

Проведённые исследования показали, что, несмотря на чрезвычайно высокую удельную активность полученных платиновых нанокатализаторов, нанесение наночастиц платины непосредственно на кремниевый элект-

род или на мембрану не позволяет достичь величин удельной мощности МТЭ более 100 мВт/см². Причина в том, что наночастицы платины с размерами 1,8 нм образуют на гладкой поверхности кремниевых электродов (или мембран) очень плотные покрытия, газопроницаемость которых ограничена и в которых трудно создать условия для эффективного транспорта протонов (см. рис. 4а).

Для увеличения удельной мощности МТЭ авторами была предложена концепция «расширенного активного слоя», т.е. структуры, в которой эффективно используется большое количество частиц катализатора, что создаёт лучшие условия для подвода газов и для транспорта протонов. В одном из вариантов расширенного активного слоя использованы «промежуточные» слои из частиц углерода, размер которых значительно превышает размер наночастиц платины (см. рис. 4б). Как показано на рисунке 4, для обеспечения протонной проводимости расширенный активный слой должен быть «пропитан» протонпроводящим полимером «Нафийон».

Метанольно-воздушный МТЭ, использующий в конструкции микроэлектромеханическую систему (МЭМС), создан компанией Motorola. Вся установка состоит из трёх основных блоков: ёмкости с метанолом весом 350 г и объёмом 413 см³, батареи топливных элементов весом 180 г и объёмом 87 см³ и блока контроля, автоматизации, регулирования и подготовки топлива весом 155 г и объёмом 416 см³. Батарея состоит из шести последовательных элементов, рассчитанных на рабочее напряжение 0,5 В, таким образом, общее напряжение батареи составляет 3 В. Номинальная мощность батареи 2 Вт. В батарее использованы МЭБ с мембраной «Нафийон» и электродами, активированными платиновым катализатором. Номинальная рабочая плотность тока составляет 40 мА/см². В блоке контроля находится камера подготовки топлива, в которую с помощью микронасоса с пьезоприводом подаётся метанол. Другой микронасос непрерывно прокачивает 4-% раствор метанола через анодные камеры топливных элементов. Третий насос прокачивает атмосферный воздух через катодные камеры. Отходящие из камер газы проходят сепарацию, и неизрасходованный метанол возвращается в камеру подготовки топлива. Продукты ре-

акции (углекислый газ и пары воды) через клапан выбрасываются в атмосферу.

При небольшом расходе топлива в 0,55...1,38 мкл/мин удалось достичь высокой эффективности ТЭ. Однако снижение количества используемого топлива требует поддержания постоянной концентрации топлива, – только в этом случае достигается максимальная эффективность устройства. При этом исследователям удалось создать действительно компактный ТЭ, толщина которого составляет всего 0,17 см, объём 0,03 см³, а вес не превышает 110 г.

Таким образом, важнейшими отличительными особенностями ТЭ microDMFC являются: высокая эффективность во время работы при комнатной температуре, возможность изготовления топливной ячейки с использованием стандартных технологий изготовления микросхем (например, КМОП), возможность отказа от сложных помповых насосов. Миниатюрные размеры позволяют использовать ТЭ для питания MEMS- и NEMS-устройств.

Предложен ряд толерантных по отношению к метанолу катодных каталитических наносистем для электровосстановления кислорода на основе металлахалкогенидных кластеров, обладающих высокой электрокаталитической активностью и стабильностью [6–10].

Типы топлива для МТЭ

Если для крупногабаритных топливных элементов наиболее удобным видом топлива является газообразный водород, то для МТЭ целесообразно применять жидкое топливо. Стандартные теоретические напряжения E_0 и теоретические удельные энергии приведены в таблице.

Хотя в литературе обсуждался широкий набор разнообразных видов жидкого топлива, на практике существуют два варианта – метанол и раствор боргидрида натрия. В обоих случаях рассматривают конструктивные варианты МТЭ не со свободным, а с матричным или мембранным электролитом.

Метанол используется, как правило, с кислым электролитом. Уравнение реакции окисления метанола на аноде ТЭ в этом случае имеет вид $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e} + \text{CO}_2$. На катоде ТЭ происходит восстановление кислоро-

да (источником кислорода обычно служит атмосферный воздух) по реакции $1,5\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, при нормальном функционировании метанолю-воздушного ТЭ в него должен подаваться воздух, а из него должны удаляться продукты реакции – углекислый газ и пары воды, при этом часть воды должна переноситься от катода к аноду. Электролит должен иметь протонную проводимость. Основным преимуществом метанольных топливных элементов является высокая теоретическая удельная энергия метанола, которая составляет около 6 кВтч/кг и около 5 кВтч/л.

Боргидрид используется со щелочным электролитом. Реакция анодного окисления боргидрида описывается уравнением $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}$. Кислород в щелочной среде восстанавливается по уравнению $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$. Таким образом, при работе боргидридного ТЭ образуется вода и растворимый в щелочном растворе метаборат, без выделения газообразных продуктов. Электролитная мембрана в этом случае должна иметь проводимость по ионам гидроксидов. В отличие от элементов с кислым электролитом (метанолю-воздушных), в данном случае вода образуется на отрицательном электроде и потребляется на положительном электроде. Таким образом, поддержание водного баланса в боргидридном элементе имеет такое же значение (с аналогичными сопутствующими проблемами), как в метанолю-элементе.

Теоретическая удельная энергия боргидрида составляет около 9,3 кВтч/кг. Впервые боргидридный топливный элемент был описан в середине прошлого века. Тогда же были получены обнадеживающие результаты. Однако в последующие 30 лет исследования в

этом направлении практически не проводились из-за трудностей реализации полного окисления боргидрида с образованием метабората и выделением 8 электронов на один ион боргидрида.

На малоэффективных электрокатализаторах анодное окисление боргидрида протекает с ничтожно малой скоростью. На «хороших» электрокатализаторах, наряду с описанным выше восьмиелектронным процессом, протекает процесс каталитического разложения боргидрида и процесс его неполного окисления по уравнению $\text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + 4\text{e}$. Протекание обоих процессов снижает кулоновскую эффективность и, в конечном счёте, удельную энергию, а также приводит к необходимости организовать безопасный отвод водорода.

Исследования механизма анодного окисления боргидрида показали, что удачным вариантом электрокатализатора для анодного окисления боргидрида может быть золото, и в 1998 г. был запатентован топливный элемент с анодом, активированным золотым катализатором. Аноды в таком элементе были изготовлены из карбонизованной ткани, на которую нанесены микрочастицы сплава, содержащего 97% золота и 3% платины. При температуре 70°C и плотности тока 124 мА/см² напряжение на макете ТЭ составило 0,5 В.

На рубеже тысячелетий интерес к боргидридным ТЭ возродился. В последнее время использование в МТЭ водорода, полученного путём реформинга из органического топлива (в частности, из метанола) или путём каталитического разложения твёрдых восстановителей (например, борогидрида натрия), широко обсуждается в литературе, поскольку эффективность

Теоретические параметры некоторых систем с воздушным электродом при 298°K

Среда	Топливо	Реакции	E_0 , В	Втм, кВтч/кг	Втл, кВтч/л
Щелочная	LaNi ₅ H ₆	LaNi ₅ H ₆ + 1,5O ₂ = LaNi ₅ + 3H ₂ O	1,3	0,48	3,17
	TiFeH ₂	TiFeH ₂ + 0,5O ₂ = TiFe + H ₂ O	1,3	0,67	9,6
	TiV ₂ H ₃	TiV ₂ H ₃ + 1,5O ₂ = 2TiV ₂ + 3H ₂ O	1,3	0,68	3,74
	Zn	Zn + 0,5O ₂ = ZnO	1,64	1,34	12,1
	N ₂ H ₅ OH	N ₂ H ₅ OH + O ₂ = N ₂ + 3H ₂ O	1,61	5,4	5,4
	MgH ₂	MgH ₂ + O ₂ = MgO + H ₂ O	1,6	6,5	–
	AlH ₃	AlH ₃ + 3O ₂ = Al ₂ O ₃ + 3H ₂ O	1,6	8,57	–
	NaAlH ₄	NaAlH ₄ + 2O ₂ = NaAlO ₂ + 2H ₂ O	1,6	9,03	–
	NaBH ₄	NaBH ₄ + 2O ₂ = NaBO ₂ + 2H ₂ O	1,6	9,3	–
Кислая	H ₂	2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O	1,23	5,4	–

ТЭ на основе водорода и их удельные характеристики значительно выше, чем топливных элементов на основе прямого электроокисления метанола или боргидрида.

Предложены каталитически активные кластерные Pt–Sn-анодные электрокатализаторы для прямого электроокисления этанола [11]. В работах [12–14] описаны высокоактивные электрокатализаторы на основе наноструктурированных систем Ru–Ni–F (Ni : Ru = 10 : 1), содержащие фтор для окисления боргидрида натрия. Получены патенты на катодные и анодные кластерные электрокатализаторы для прямого окисления боргидрида натрия и на портативные источники тока на основе прямого электроокисления боргидрида натрия [15–20].

Подача топлива в МТЭ

Наиболее удобно хранить жидкий чистый метанол. Однако для работы в ТЭ необходимо применять раствор метанола с концентрацией, находящейся в определённых пределах – обычно 0,5...2,0 М, что соответствует 1,6...6,4 %. Превышение концентрации приводит к увеличению кроссовера (проникновению метанола через электролитную мембрану к катоду с потерей части метанола и отравлением катодного катализатора). Уменьшение концентрации метанола приводит к росту концентрационной поляризации и ограничению максимально допустимого тока. Важно, что метанол из ёмкости с чистым метанолом должен подаваться в анодную камеру в растворе оптимальной концентрации, со скоростью, пропорциональной току нагрузки.

Были разработаны сложные миниатюрные системы подачи топлива, состоящие из микронасосов, датчиков концентрации метанола и системы электронного управления. Большой интерес представляет капиллярная подача топлива с помощью фитилей, которые хорошо смачиваются метанолом и гораздо хуже смачиваются водой и разбавленными растворами метанола. По такому фитилю метанол подаётся из ёмкости (картриджа) в анодную камеру. Противоток в этом случае практически исключён.

При использовании в качестве топлива боргидрида натрия удобнее всего хранить его в твёрдом состоянии.

Однако автоматическое приготовление раствора создаёт большие трудности, поэтому целесообразно использовать концентрированным раствором боргидрида натрия в концентрированном растворе щёлочи. Специальные методы подачи раствора боргидрида в анодную камеру МТЭ пока не разработаны.

Существенное отличие боргидридного МТЭ от его метанольного аналога состоит в том, что один из продуктов реакции боргидридного элемента – метаборат натрия – не может выводиться в газообразном состоянии. Следовательно, длительное функционирование боргидридного МТЭ возможно лишь при условии периодической замены не только картриджей со свежим раствором боргидрида, но также и картриджей с раствором метабората натрия. Эта конструктивная проблема не решена до сих пор.

КОМБИНИРОВАННЫЕ (ГИБРИДНЫЕ) СИСТЕМЫ

Существенное отличие МТЭ от первичных элементов и аккумуляторов состоит в том, что высокие массогабаритные характеристики ТЭ достигаются лишь при малых нагрузках. Попытка создания ТЭ, выдерживающих пиковые нагрузки, приводит к существенному увеличению их объёма и веса. Максимальный срок службы ТЭ (как в микро-, так и в макроисполнении) достигается при их работе на постоянную нагрузку. Поэтому целесообразно создание комбинированных блоков питания на основе топливных элементов и буферных аккумуляторов (например, литий-ионных). В таком «гибридном» варианте ТЭ работают с постоянной мощностью, а аккумуляторы служат для сглаживания нагрузок: при энергопотреблении выше среднего аккумуляторы разряжаются, а при работе с малыми нагрузками, а также при отключении нагрузки происходит их заряд. В работе [21] проведено сравнение традиционного блока питания ноутбука, состоящего из батареи литий-ионных аккумуляторов с энергозапасом 30 Втч и зарядного устройства, а также гибридного блока питания, состоящего из батареи МТЭ мощностью 10 Вт и буферной батареи литий-ионных аккумуляторов с энергозапасом 15 Втч. Было показано, что в этом случае объём гибридной системы при-

мерно в шесть раз меньше, чем объём традиционного блока питания.

Дополнительные возможности предоставляют появившиеся в последние годы мощные аккумуляторы фирмы «КОКАМ» с током разряда до 20 Сн [22, 23], а также аккумуляторы компании «Альтаир-нано» (www.altairnano.com), разряжающиеся током до 100 Сн. Их использование в блоках питания в паре с ТЭ позволит реализовать высокие пиковые нагрузки. Заметим, что аккумуляторы компании «Альтаир-нано» созданы с применением нанотехнологий и наноматериалов. Особенности конструирования и эксплуатации литий-ионных аккумуляторов, а также требования к автономным блокам питания радиоэлектронной аппаратуры описаны в [23].

НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ МТЭ

При создании водородно-кислородных ТЭ основной задачей является поиск достаточно эффективного катализатора для кислородного электрода. В последних разработках применяют бинарные системы, состоящих из платины с другим переходным металлом, в частности, кобальтом, хромом, никелем, вольфрамом и т.д. Для снижения расхода платины эти материалы используются в виде нанокластерных частиц, нанесённых на носитель.

Хотя к настоящему времени технология производства ТЭ на жидком и газообразном топливе, в частности на метаноле и водороде, в целом разработана, всё ещё остаются принципиальные проблемы, без решения которых невозможно перейти к промышленному выпуску метанольно-воздушных и водородно-воздушных ТЭ, предназначенных для питания портативных устройств. Наиболее важной задачей является создание эффективных электрокатализаторов, которые обеспечили бы длительную (несколько тысяч часов) работу топливных элементов без ухудшения характеристик.

Электрокатализаторы для кислородного (воздушного) электрода должны быть нечувствительными к отравляющему воздействию метанола, окисление которого на платиновом катоде приводит к снижению его потенциала и характеристик ТЭ в целом.

С целью повышения эффективности катализаторов реакции восстанов-

ления кислорода широко исследуются многокомпонентные, в частности, бинарные металлические наноразмерные системы на основе платины (Pt–Co, Pt–Ni, Pt–Cr, Pt–Fe и др.), которые являются толерантными к органическим примесям.

Таким образом, выясняется существенная роль не только халькогенидного атома, но и атома второго металла – партнёра платины. Изменения в составе поверхностного слоя PtMn₂S₂ не сказываются заметным образом на его электрохимических характеристиках, и такой катализатор остаётся более активным, чем PtFe₂S₂. При этом оба катализатора более активны, чем Pt₂S, не содержащий второго металла. Таким образом, можно предположить, что активация кислорода происходит, главным образом, на платиновых центрах, что и обеспечивает высокую активность таких гетерометаллхалькогенидных систем.

Исследования по электрокатализаторам для анодного окисления метанола продолжаются около 40 лет, но лучшим катализатором остаётся система платина–рутений. Основные усовершенствования последних лет свелись к разработке технологических приёмов, позволяющих приготовить нанесённые платино–рутениевые наноразмерные катализаторы так, что расход платины удалось снизить с 10 мг/см² примерно на порядок. Однако проблема создания эффективного электрокатализатора для метанольного анода всё ещё актуальна.

КОМПАКТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СО СМЕШАННЫМ РЕАГЕНТОМ

Компактные ТЭ со смешанным реагентом являются новым важным подходом к созданию МТЭ [24]. В отличие от обычных ТЭ, которые работают с использованием активных, но неселективных электрокатализаторов, компактные топливные элементы со смешанным реагентом, которые известны уже полвека, используют способности анодных и катодных электрокатализаторов разделять электрохимическое окисление топлива и восстановление окислителя. В этом случае отсутствует необходимость в пространственном разделении топлива и окислителя и значительно упрощается конструкция МТЭ.

Компактные ТЭ со смешанным реагентом представляют совершенно новую концепцию, в которой смесь топлива и окислителя протекает через систему анод – пористая электролитная матрица – катод. Эта система может быть моноэлементной (в виде набора пакетов или параллельных пакетов), с планарной, трубчатой или другой геометрией. Вне зависимости от электролита и типа ТЭ, для эффективной работы топливного элемента со смешанным реагентом анодные и катодные электрокатализаторы должны быть действительно селективными, т.е. анод должен быть активным в реакциях окисления топлива и толерантным к кислороду, а катод должен быть активным к восстановлению кислорода и толерантным к топливу.

Селективность катализаторов в ТЭ со смешанным реагентом необходима для минимизации смешанных потенциалов на электродах, которые будут уменьшать напряжение элемента, а также для оптимизации КПД преобразования в электричество. В последнее время появились селективные анодные и катодные наноэлектрокатализаторы. Развитие исследований в области компактных ТЭ открывает перспективы для их коммерческого использования.

Современная техническая литература по МТЭ весьма обширна. Хорошим путеводителем и справочным руководством может служить интернет-ресурс www.knowledgepress.com. Зарегистрированы патенты, посвящённые как технологии МТЭ, так и современным электрокатализаторам, видам топлива и типам мембран [22, 25, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в разработке МТЭ, что позволяет рекомендовать их для питания массовой портативной электронной аппаратуры. Прогнозы использования МТЭ весьма оптимистичны. Так, фирма Pike Research (<http://www.pikeresearch.com/newsroom>) подчёркивает, что, несмотря на экономическую рецессию, в 2010 г. в мире возросло производство топливных элементов (в денежном выражении прирост составил 740 млн. долл. США). В то же время разработчики столкнулись со сложными проблемами, которые необходимо решить для того, чтобы МТЭ выдержали конкуренцию с другими источниками тока, в

частности, с литий-ионными и литий-полимерными аккумуляторами.

ЛИТЕРАТУРА

- Ostwald W.F. Elektrochemie. 1894. Bd. 1. S. 122.
- Narayan S.R., Valdez T.I. Interface. 2008. V. 17. No. 4. P. 40.
- Patil A.S., Dubois T.G., Sifer N., Bostic E., Gardner K., Quab M., Bolton C. J. Power Sources. 2004. V. 136. P. 220.
- Wainright J.S., Savinell R.F., Liu C.C., Litt M. Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 2869.
- Забродский А.Г., Гуревич С.А., Кожевин В.М. и др. Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2(46). С. 54.
- Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М. и др. Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 72–76.
- Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Майорова Н.А. и др. Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77–86.
- Grinberg V.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Pasyanskiy A.A. Patent application 20070078052. April 5, 2007. RU2004129396. Oct 5, 2004.
- Law C.G., Grinberg V.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Pasyanskiy A.A. Patent application 20070111084, May 17, 2007. RU2004129396. Oct 5, 2004.
- Гринберг В.А., Пасынский А.А., Кулова Т.Л. и др. Электрохимия. 2008. Т. 44. № 2. С. 202–213.
- Гринберг В.А., Майорова Н.А., Пасынский А.А. Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1427.
- Гринберг В.А., Майорова Н.А., Корлюков А.А. и др. Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С. 1377–1384.
- Grinberg V., Mayorova N., and Pasyanskiy A. 218th ECS Meet. Las Vegas, NV.
- Пасынский А.А., Гринберг В.А., Конченко С.Н. и др. Координационная химия. 2010. Т. 36. № 5. С. 359–365.
- Гринберг В.А., Скундин А.М., Пасынский А.А. и др. Патент РФ № 2401695 от 20.10.2010.
- Гринберг В.А., Скундин А.М., Пасынский А.А. и др. Патент РФ № 2396637 от 10.08.2010.
- Гринберг В.А., Скундин А.М., Корлюков А.А. и др. Патент РФ № 2404833 от 27.11.2010.
- Гринберг В.А., Скундин А.М., Михайлова А.А. и др. Патент РФ № 2396641 от 10.08.2010.
- Гринберг В.А., Скундин А.М., Михайлова А.А. и др. Патент РФ № 2402117 от 20.10.2010.
- Трусов Л.И., Федотов В.П., ВЛ., Красько Л.Б. и др. Патент РФ № 2396638 от 10.08.2010.
- Dyer C.K. J. Power Sources. 2002. V. 106. P. 31.
- Нижиновский Е.А. Современная электроника. 2010. № 2. С. 12–17.
- Нижиновский Е.А. Портативные химические источники тока. «Спутник+», 2008.
- Dyer C.K. Sci. Am. 1999. V. 281(1). P. 88.
- Hockaday R.G. US Pat. No. 4 673 624. 1987.
- Choi J., Lee E.-S., Jang J.-H., Seo Y. H., Kim B. World Acad. of Sci., Engineering and Technol. 2009. V. 56. PP. 31–34.

