

**ИЗМЕРИТЕЛЬНО-УПРАВЛЯЮЩАЯ СИСТЕМА  
ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

**М. Н. Дутов<sup>1</sup>, Д. В. Образцов<sup>2</sup>, В. Н. Чернышов<sup>2</sup>**

*Кафедры: «Материалы и технология» (1);  
«Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции» (2),  
odvru@rambler.ru, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** измерительно-управляющая система; неразрушающий контроль; островковый катализатор; твердооксидный топливный элемент.

**Аннотация:** Представлена измерительно-управляющая система, позволяющая с необходимой для технологических измерений точностью осуществлять неразрушающий контроль синтезируемого катализатора на поверхности электролита твердооксидных топливных элементов. По полученной информации с первичных измерительных преобразователей о параметрах синтезируемого катализатора в автоматическом режиме по заданной программе проводится управление параметрами технологического процесса в целях синтеза катализатора с заданными свойствами.

---

### Введение

Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, которое использует химическую энергию топлива для генерации электричества. Такие устройства обладают высокой эффективностью и экологической безопасностью, а также могут использовать различные источники топлива, например, водород и др.

Существует несколько типов топливных элементов, включая высокотемпературные и низкотемпературные. Высокотемпературные топливные элементы обладают способностью использовать природный газ и производить пар высокого давления, что делает их идеальными для промышленных приложений. Важно отметить, что топливные элементы не могут хранить электрическую энергию, как это делают батареи. Однако они могут использоваться вместе с другими источниками энергии, такими как солнечная и ветровая, для хранения электроэнергии в виде водорода, полученного электролизом воды.

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – электрохимическое устройство, которое использует топливо и окислитель для создания электрической энергии. Твердооксидные топливные элементы являются эффективными устройствами, так как могут использовать широкий спектр топлива, включая водород, метан и пропан; это перспективная технология, которая может произвести революцию

в производстве и потреблении энергии. В отличие от традиционных источников энергии, ТОТЭ генерируют электричество посредством электрохимического процесса, который преобразует топливо в энергию без сжигания [1]. Данный процесс производит меньше выбросов и гораздо более эффективен, чем традиционные методы получения электроэнергии. Однако, прежде чем ТОТЭ получат широкое распространение, процесс синтеза катализатора должен быть перенесен из лаборатории на широкомасштабное производство. Рассмотрим важнейшую роль систем измерения и контроля в процессе синтеза катализаторов ТОТЭ, влияющих на их технические параметры.

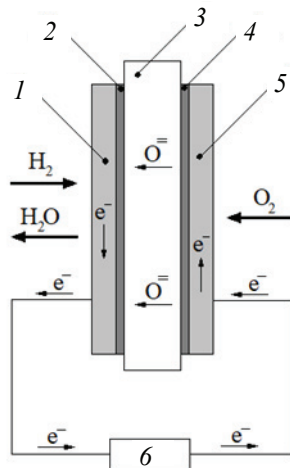
### Экспериментальные результаты и обсуждение

Твердооксидный топливный элемент состоит из трех основных компонентов: твердого электролита, анода и катода. Электролит, разделяющий анод и катод, обычно состоит из керамического материала, такого как диоксид циркония, стабилизированного иттрием. Анодом обычно является никелевая керамика, которая обеспечивает окисление топлива, например, водорода или углеводородов. Катодом является керамика манганит лантана-стронция, которая обеспечивает восстановление кислорода. На рисунке 1 представлена структурная схема ТОТЭ, включающая в себя несколько слоев.

Катализаторы могут значительно повысить удельную мощность ТОТЭ, ускорив процессы электрохимических реакций и уменьшив их активационную энергию. Чем больше активная поверхность, тем больше каталитических центров доступно для катализа реакций на электродах, что увеличивает их скорость и, следовательно, повышает удельную мощность ТОТЭ. Поэтому для достижения максимальной удельной мощности катализатор должен иметь максимально возможную активную поверхность, что обычно достигается путем использования наноматериалов и определенных методов их синтеза [2]. Островковый катализатор состоит из различных стереометрических фигур, форма и размеры которых зависят от условий синтеза и кристаллической структуры вещества катализатора.

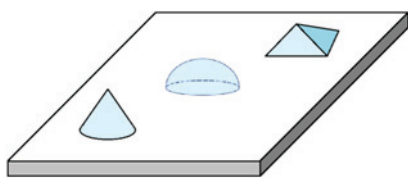
Активная площадь островкового катализатора в виде стереометрических фигур в 1,5–2 раза выше площади сплошной пленки (рис. 2). Однако при покрытии всей поверхности твердооксидного электролита частицами катализатора не останется места для доступа топлива и кислорода к трехфазной границе (ТФГ), образованной в месте контакта катализатора, электролита, топлива и кислорода, что приведет к снижению его мощности вплоть до нуля. Поэтому важно соблюдать баланс между площадью катализатора и сохранением ТФГ.

Одной из самых больших проблем масштабирования процесса синтеза катализаторов от лабораторных условий до реального производства является достижение необходимого уровня точности и контроля над процессом синтеза. Достижение воспроизводимости в больших масштабах мо-



**Рис. 1. Устройство и принцип работы ТОТЭ:**

1 – анодный слой, где происходит окисление водорода; 2 – слой катализатора на поверхности анода, который ускоряет процессы окисления; 3 – слой твердого электролита; 4 – слой катализатора на поверхности катода, который ускоряет процессы восстановления; 5 – катодный слой, где происходит восстановление кислорода; 6 – подключаемая нагрузка



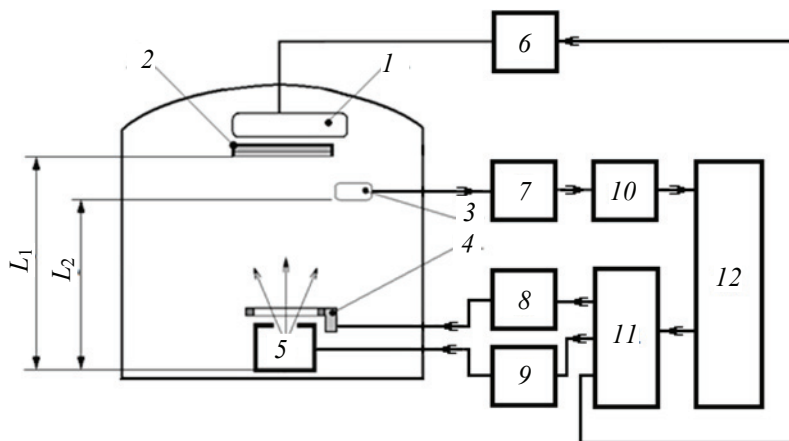
**Рис. 2. Островковый катализатора в виде различных стереометрических фигур**

Основным преимуществом разработанного метода является возможность синтеза островкового катализатора с высокой воспроизводимостью. Для этого напыление катализаторов проводится в два этапа – контролируемый синтез зародышей катализатора и последующий рост островкового катализатора на сформированных зародышах до заданных параметров [3].

Для реализации метода активного технологического контроля процесса напыления островкового катализатора разработана измерительно-управляющая система (рис. 3).

Синтез катализатора является быстротекущим процессом, поэтому требуется проведение контроля в режиме реального времени. Для осуществления активного контроля параметров синтезируемого катализатора в вакуумную камеру устанавливают контрольный образец с двумя первично-измерительными преобразователями (ПИП) в виде электродов встречно-штыревой структуры с расстоянием между ламелями, обеспечивающими необходимую разрешающую способность на начальной и конечной стадиях роста островкового катализатора.

Используя зависимость скорости напыления (1), определяют расстояние от испарителя напыляемого вещества до контрольного образца ( $L_2$ , см. рис. 3) при котором скорость напыления выше на 10 – 20 % чем на расстоянии ( $L_1$ , см. рис. 3) от испарителя до пластин твердооксидного электролита [4]:



**Рис. 3. Структурная схема измерительно-управляющей системы для синтеза островкового катализатора:**

1 – термостат; 2 – рабочая подложка; 3 – контрольный образец; 4 – электромеханическая заслонка; 5 – испаритель вещества катализатора; 6 – блок задания температуры термостата; 7 – усилитель; 8, 9 – блоки управления соответственно положением электромеханической заслонки и мощностью испарителя; 10 – АЦП; 11 – коммутатор; 12 – микропроцессорное устройство

$$V_0 = \frac{j_{\text{и}} S_{\text{р}} M_{\text{м}} A_{\text{и}} \cdot 10^9}{q_e N_{\text{А}} \rho \pi L^2}, \quad (1)$$

где  $j_{\text{и}}$  – плотность ионного тока, А/м<sup>2</sup>;  $S_{\text{р}}$  – коэффициент распыления, атом/ион;  $M_{\text{м}}$  – молярная масса, кг/кмоль;  $A_{\text{и}}$  – площадь распыления, м<sup>2</sup>;  $q_e$  – заряд электрона,  $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро,  $N_{\text{А}} = 6,022 \cdot 10^{26}$  кмоль<sup>-1</sup>;  $L$  – расстояние до напыляемой поверхности от точечного испарителя, м.

Так как контрольный образец устанавливается ближе к испарителю, чем пластины твердооксидного электролита, то соответственно скорость роста пленки на нем выше. По информации с ПИП контроль параметров синтезируемого катализатора осуществляется с опережением по времени, что гарантирует получение катализатора с заданными свойствами и предотвращение слияния островков в сплошную пленку.

На *первом* этапе в рабочей камере создается вакуум, пластины твердооксидного электролита и контрольный образец охлаждаются до температуры –60 °С для увеличения числа зародышей островкового катализатора и повышения равномерности их распределения по поверхности подложки. При достижении заданной температуры охлаждения производится напыление, и с помощью ПИП измеряют туннельный ток структуры, образованной зародышами в режиме реального времени. Первый этап напыления завершается при достижении установившегося квазистационарного значения туннельного тока на контрольном образце, что означает прекращение синтеза новых зародышей. Далее переходят ко *второму* этапу



Рис. 4. Блок-схема алгоритма работы измерительно-управляющей системы для синтеза высокоэффективного катализатора в твердооксидных топливных элементах

напыления, на котором в целях повышения равномерности роста островков катализатора и улучшения его адгезии к поверхности твердооксидного электролита проводят нагрев до температуры 200...300 °С. С помощью ПИП измеряют емкость структуры, образованной синтезируемыми островками катализатора.

При достижении емкости пикового значения останавливают процесс напыления, что гарантирует образование катализатора на пластинах твердооксидного электролита с развитой поверхностью и достаточным расстоянием между отдельными островками катализатора для сохранения необходимой ТФГ.

Измерительно-управляющая система создана на базе вакуумной установки УВН-71 [5]. Алгоритм работы измерительно-управляющей системы представлен на рис. 4.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Для проверки работоспособности предложенного метода изготовили две партии керамических топливных ячеек по 10 штук на пластинах стандартного электролита  $ZrO_2-Y_2O_3$ : *первая* – с применением разработанной измерительно-управляющей системы; *вторая* – по традиционной технологии нанесения катализатора методом осаждения из суспензии с последующим спеканием. Затем в идентичных условиях проводились испытания полученных топливных ячеек для определения их эксплуатационных характеристик на протяжении 50 циклов запуск-остановка. Удельная мощность топливных ячеек первой партии в среднем на 35 – 40 % выше по сравнению со второй, выполненной по классической технологии нанесения катализатора. Падение мощности в первой партии топливных ячеек после 50 циклов запуск-остановка составило в среднем 2–3 %, тогда как во второй – в среднем 15 – 20 %, что означает лучшую адгезию катализатора, полученного по разработанному методу.

### Заключение

С помощью предложенного метода двухстадийного синтеза островкового катализатора возможно получение катализатора с максимальной активной площадью и высокой адгезией к твердооксидному электролиту, с сохранением развитой трехфазной границей, что способствует повышению удельной мощности топливного элемента и увеличению срока эксплуатации.

Разработанная измерительно-управляющая система позволяет контролировать параметры синтезируемого островкового катализатора в режиме реального времени, управлять технологическими параметрами процесса напыления для достижения островковой пленки заданных параметров и повышения активной площади в 1,5 – 2 раза. Разработанные ПИП специальной конструкции позволили расширить диапазон измерений топологических параметров островковой пленки от зародышей островкового катализатора до островкового катализатора на конечной стадии напыления.

Экспериментальная проверка разработанного метода и реализующей его измерительно-управляющей системы показала их работоспособность и эффективность при создании твердооксидных топливных элементов с увеличенной удельной мощностью и повышенным эксплуатационным ресурсом.

### Список литературы

1. Дунюшкина, Л. А. Твердооксидные топливные элементы с пленочным электролитом: проблемы и перспективы / Л. А. Дунюшкина // Электрохимическая энергетика. – 2016. – № 16(4). – С. 196 – 206.

2. Сидорова, С. В. Исследование формирования островковых наноструктур в вакууме / С. В. Сидорова, П. И. Юрченко // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 5(130). – С. 9 – 11.

3. Obraztsov, D. V. Active Control of the Catalyst Structure During Sputtering the on Surface of Solid Oxide Electrolytes of Fuel Cells / D. V. Obraztsov, V. N. Chernyshov, M. N. Dutov // Proc. 2020 2nd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency. – SUMMA'2020. – 2020. – V. 2. – P. 586 – 589.

4. Active Technological Control of Synthesis of High-Active Catalysts on the Surface of Solid Electrolytes of Fuel Elements / D. V. Obraztsov, V. N. Chernyshov, M. N. Dutov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. VI International Scientific and Practical Conference «Virtual Simulation, Prototyping and Industrial Design, VSPID-2019. – 2020. – P. 012016.

5. Пат. 2746646 Российская Федерация, МПК C23C 14/54, G01B 7/00. Способ и устройство контроля технологических параметров процесса формирования высокоэффективного катализатора на электродах твердооксидных топливных элементов / Дутов М. Н., Образцов Д. В., Образцова Е. Ю., Платенкин А. В., Чернышов В. Н. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ». – № 2020124410 ; заявл. 23.07.2020 ; опубл. 19.04.2021, Бюл. № 11. – 14 с.

---

## A Measuring and Control System for the Synthesis of a High-Performance Catalyst in Solid Oxide Fuel Cells

M. N. Dutov<sup>1</sup>, D. V. Obraztsov<sup>2</sup>, V. N. Chernyshov<sup>2</sup>

*Departments: Materials and Technology (1);  
Criminal Law and Applied Informatics in Jurisprudence (2),  
odvru@rambler.ru, TSTU, Tambov, Russia*

**Keywords:** measuring and control system; non-destructive testing; island catalyst; solid oxide fuel cell.

**Abstract:** The paper presents a measuring and control system that is used for non-destructive testing of the synthesized catalyst on the electrolyte surface of solid oxide fuel cells, with the accuracy necessary for technological measurements. According to the information received from the primary measuring transducers about the parameters of the synthesized catalyst, in automatic mode according to a given program, the process parameters are controlled in order to synthesize a catalyst with desired properties.

### *References*

1. Dunyushkina L.A. [Solid oxide fuel cells with film electrolyte: problems and prospects], *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energy], 2016, no. 16(4), pp. 196-206. (In Russ., abstract in Eng.).

2. Sidorova S.V., Yurchenko P.I. [Investigation of the formation of insular nanostructures in vacuum], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and Microsystem Technology], 2016, no. 16(4), pp. 196-206. (In Russ., abstract in Eng.).

3. Obraztsov D.V., Chernyshov V.N., Dutov M.N. Active control of the catalyst structure during sputtering the on surface of solid oxide electrolytes of fuel cells, *Proceedings-2020 2nd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency*, SUMMA'2020. 2020, vol. 2, pp. 586-589.

4. Obraztsov D.V., Chernyshov V.N., Dutov M.N. [et al.]. Active technological control of synthesis of high-active catalysts on the surface of solid electrolytes of fuel elements, *Journal of Physics: Conference Series. VI International Scientific and Practical Conference "Virtual Simulation, Prototyping and Industrial Design, VSPID-2019"*. 2020, pp. 012016.

5. Dutov M.N., Obraztsov D.V., Obraztsova E.Y., Platenkin A.V., Chernyshov V.N. *Sposob i ustroystvo kontrolya tekhnologicheskikh parametrov protsessa formirovaniya vysokoeffektivnogo katalizatora na elektrodakh tverdotsidnykh toplivnykh elementov* [Method and device for monitoring the technological parameters of the process of forming a highly efficient catalyst on the electrodes of solid oxide fuel cells], Russian Federation, 2021, Pat. 2746646 (In Russ.).

---

### **Mess- und Steuersystem zur Synthese eines Hochleistungskatalysators in Festoxid-Brennstoffzellen**

**Zusammenfassung:** Es ist ein Mess- und Kontrollsystem vorgestellt, das es ermöglicht, mit der für technologische Messungen erforderlichen Genauigkeit eine zerstörungsfreie Prüfung des synthetisierten Katalysators auf der Elektrolytoberfläche von Festoxid-Brennstoffzellen durchzuführen. Basierend auf den von den primären Messumformern erhaltenen Informationen über die Parameter des synthetisierten Katalysators werden im automatischen Modus nach einem vorgegebenen Programm die Prozessparameter gesteuert, um einen Katalysator mit den gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren.

---

### **Système de mesure et de contrôle pour la synthèse des catalyseurs à haute efficacité dans les éléments à combustible à oxyde solides**

**Résumé:** Est présenté un système de mesure et de contrôle ce qui permet d'effectuer avec la précision nécessaire pour les mesures technologiques un contrôle non destructif du catalyseur synthétisé à la surface de l'électrolyte des éléments à combustible à oxyde solide. Selon les informations reçues à partir des transducteurs de mesure primaires sur les paramètres du catalyseur synthétisé en mode automatique par un programme prédéterminé, sont contrôlés les paramètres du procédé afin de synthétiser un catalyseur aux propriétés spécifiées.

---

**Авторы:** *Дутов Максим Николаевич* – аспирант кафедры «Материалы и технология»; *Образцов Денис Владимирович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции»; *Чернышов Владимир Николаевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Уголовное право и прикладная информатика в юриспруденции», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.

---