

УДК 621.352.6.002.3:662.769

Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран

Ю. А. Добровольский, А. Е. Укше, А. В. Левченко, И. В. Архангельский, С. Г. Ионов, В. В. Авдеев, С. М. Алдошин

ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ДОБРОВОЛЬСКИЙ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией ионика твердого тела Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика суперионных проводников, протонная проводимость в твердом теле, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ УКШЕ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионика твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: физика суперионных проводников, релаксационные процессы в твердом теле, фрактальная геометрия и образование структур, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЛЕВЧЕНКО — кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории ионика твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: химия и электрохимия суперионных проводников, химия поверхности, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

ИГОРЬ ВАЛЕНТИНОВИЧ АРХАНГЕЛЬСКИЙ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ). Область научных интересов: углеродные материалы для топливных элементов на протонпроводящих мембранах.

СЕРГЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ ИОНОВ — кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: кинетические свойства носителей тока у интеркалированных соединений графита, композиционные углерод-углеродные материалы.

ВИКТОР ВАСИЛЬЕВИЧ АВДЕЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия интеркалирования графита, углеродные материалы.

СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ АЛДОШИН — академик, директор ИПХФ РАН, заведующий лабораторией структурной химии. Область научных интересов: химия новых материалов, материалы и процессы альтернативной энергетики.

142432 Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Н.Н. Семенова, 1, ИПХФ РАН, тел. +007(496)522-16-57, факс +007(496)515-54-20, E-mail dobr@icp.ac.ru

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. +007(495)939-3592, факс +007(495)939-09-98, E-mail arkhang@highp.chem.msu.ru

В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция перехода от классических топливных элементов (ТЭ) с жидким электролитом к полностью твердотельным. Важным компонентом твердотельного топливного элемента являются биполярные (БП) и концевые пластины [1, 2]. Биполярные пластины соединяют между собой отдельные ячейки батареи топливных элементов в мембранно-электродные блоки (МЭБ). С их помощью регулируются тепловые, газовые и электрические потоки.

Работают БП в достаточно жестких условиях: температура порядка 100 °С и выше, агрессивная среда (ионообменные мембраны обычно изготавливаются из материалов с кислотными свойствами; при работе ТЭ образуются побочные продукты с окислительными свойствами, такие как перекись водорода). Поэтому для практического использования важны такие характеристики БП, как удельные электропроводность и

теплопроводность, коррозионная стойкость и термостойкость при рабочих температурах ТЭ, устойчивость при повышенной влажности, химическая стабильность в присутствии реагентов, отсутствие компонентов, отравляющих материалы МЭБ, низкая газопроницаемость.

Устройство топливного элемента

Для понимания требований к биполярным пластинам необходимо рассмотреть общее устройство топливного элемента и те функции, которые выполняют БП при работе в составе топливного элемента. Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. Важнейшим преимуществом топливного элемента перед используемыми сегодня системами для получения энергии, состоящими из тепловых машин и генераторов, явля-

ется отсутствие промежуточного преобразования энергии в тепловую и механическую, вследствие чего КПД электрохимических устройств не ограничен циклом Карно и может быть очень высоким. Небольшие рабочие температуры топливных элементов (в отличие от тепловых машин, где стараются использовать максимальные температуры для повышения КПД) не приводят к образованию экологически опасных продуктов, таких как окислы азота. Топливные элементы сегодня подразделяются на мощные высокотемпературные, среднетемпературные и портативные низкотемпературные.

Рассмотрим сначала единственный топливный элемент (рис. 1). Он состоит из тонкой полимерной мембраны, на которую с двух сторон нанесены каталитические электродные слои. Такая сборка называется мембранно-электродным блоком. Мембрана способна проводить ионы водорода и не пропускает газы — топливо и окислитель. Снаружи электродов расположены слои пористого или волокнистого вещества с высокой электронной проводимостью, так называемые газодиффузионные слои (ГДС). Эти слои служат для подвода газообразных реагентов, обычно водорода и воздуха, и отвода продуктов электрохимической реакции, т.е. воды, а также для съема вырабатываемой электроэнергии (рис.1). В таком элементе газообразный водород окисляется на аноде, отдавая два электрона газодиффузионному слою, и два протона в протонообменную полимерную мембрану. На катоде прошедшие через мембрану под действием электрохимического потенциала протоны соединяются с адсорбированным кислородом воздуха, образуя молекулу воды. Для протекания реакции необходим подвод реагентов ко всей поверхности газодиффузионных слоев и обеспечение надежного электрического контакта как с ними, так и между всеми слоями при протекании достаточно больших токов (до 1 А/см^2), а также оперативного отвода образующейся воды, иначе она может блокировать («затопить») поры газодиффузионного слоя. Необходимо также механически закрепить тонкую пленочную конструкцию МЭБ. Все эти

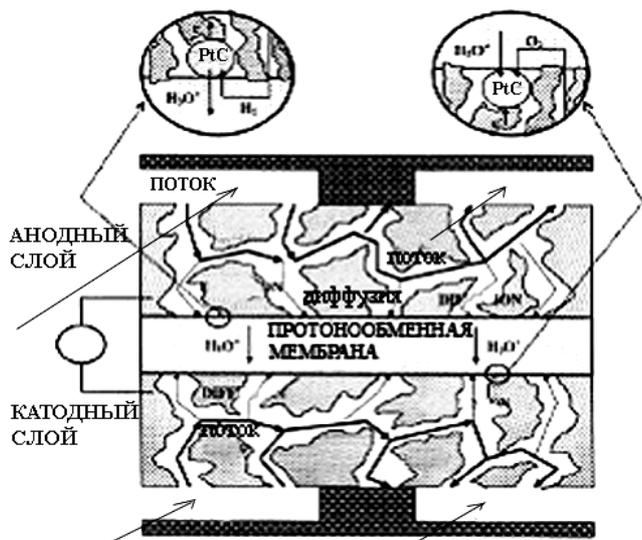


Рис. 1. Структура мембранно-электродного блока (МЭБ). Распределение основных компонентов между газовым потоком вдоль каналов БП и потоками в МЭБ

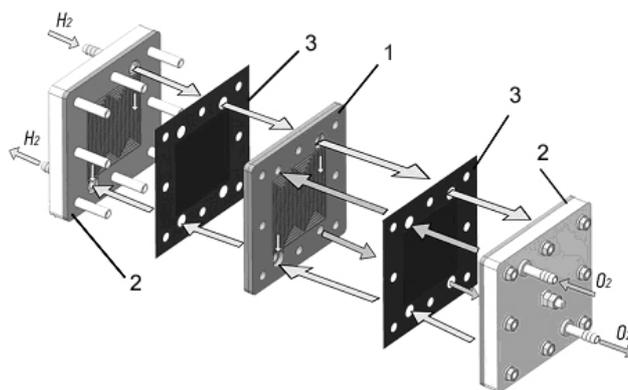


Рис. 2. Схема простейшей батареи топливных элементов:

1 — биполярная пластина, 2 — концевые пластины (1/2 биполярной), 3 — МЭБ с изолирующими прокладками

функции и выполняет элемент современных топливных элементов — биполярная пластина. В единичном топливном элементе это две «концевые» пластины, которыми сжимается вся система. Таким образом их основная роль заключается в подводе топлива и окислителя к МЭБ, отводе продуктов реакции и съеме тока, вырабатываемого топливным элементом.

Батарея топливных элементов (рис. 2) состоит из пакета последовательно собранных мембранно-электродных блоков и биполярных пластин, сжатых через уплотнительные элементы силовыми пластинами, снабженными токосъемными элементами. На концах батареи расположены не биполярные, а концевые пластины с системой газовых каналов только с одной стороны (другая сторона контактирует с токосъемными силовыми пластинами). Фиксация пакета производится при помощи шпилек или других конструктивных осевых элементов. В конструкции МЭБ и БП выполнены осевые (вдоль пакета) каналы и радиальные коллекторы для подвода и отвода реагентов.

Общие требования к биполярным пластинам

Рассмотрим сначала общие требования к материалам биполярных и концевых пластин. Основной функцией биполярных пластин в батарее топливных элементов являются подвод и равномерное распределение по активной поверхности рабочих газов. БП обеспечивают раздельное снабжение каждого МЭБ топливом и окислителем, предотвращают их смешивание. Если в качестве окислителя используется не чистый кислород, а воздух, необходимо обеспечить его непрерывный поток и перемешивание, для поддержания постоянной концентрации кислорода на рабочей поверхности мембраны. Для выполнения этой функции рабочая поверхность БП покрывается сеткой газовых каналов специально рассчитанного, часто весьма сложного профиля. Поскольку пластина разделяет кислородное и водородное пространства, ее материал должен иметь минимальную газопроницаемость по воздуху и водороду. Кроме того, газовые пространства должны быть герметизированы по краю пластины, обычно с помощью специальных прокладок.

Второй функцией БП является токосъем с МЭБ, т.е. должен быть обеспечен надежный электрический контакт с газодиффузионными слоями и малое собст-

венное электрическое сопротивление в поперечном направлении, т.е. в направлении электрического тока в батарее. Для обеспечения такого контакта материал биполярных пластин должен быть хорошим проводником, а поверхности плоскими и чистыми, с плотным прилеганием. Это означает, что требования к геометрической точности изготовления БП достаточно высоки. Кроме того важна коррозионная стойкость в условиях работы ТЭ, поскольку коррозия изменяет поверхность и ухудшает электрический контакт.

Третьей функцией биполярных пластин является обеспечение водного баланса, называемого, в англоязычной литературе, также «водным менеджментом». БП должны обеспечивать отвод образующейся в результате электрохимической реакции воды со стороны катода, и в то же время подвод воды для поддержания высокого уровня влажности, необходимого для работы мембраны. Особенно важна функция увлажнения со стороны анода, где вода не образуется. Со стороны катода поверхность пластины должна быть гидрофобной, чтобы избежать «затопления» каналов. Поэтому при проектировании газораспределительных каналов необходимо обеспечить сочетание гидрофобных и гидрофильных свойств материала БП.

Для поддержания необходимой рабочей температуры МЭБ — быстрого разогрева на старте и эффективного отвода выделяющегося тепла материал пластины должен обладать высокой теплопроводностью. Кроме того в ней часто делают дополнительную систему каналов для хладагента, если потока воздуха для этого недостаточно, или если используется другой окислитель. В этом случае материал пластины должен быть непроницаем и для хладагента.

Чтобы обеспечить механическую прочность и жесткость конструкции батареи, материал БП должен быть достаточно прочным и жестким для создания необходимого электрического контакта с МЭБ и герметизации давления, не терять механических характеристик при нагреве до рабочих температур ТЭ и обладать достаточно малым коэффициентом теплового расширения для предотвращения разрушения батареи при термоциклировании (в процессе запуска, нагрева, остановки, охлаждения). В то же время материал должен быть упругим, поскольку излишняя жесткость опасна, т.к. материалы МЭБ в процессе работы или при изменении влажности могут заметно изменять свой объем.

Важно отметить, что биполярные пластины являются, наряду с мембранно-электродными блоками, типовым и массовым элементом батареи топливных элементов. Чтобы понять важность этого требования, можно оценить масштабы производства при массовом выпуске топливных элементов. По оценкам Министерства энергетики США при переходе на водородные технологии может потребоваться выпуск до миллиона батарей в год, т.е. 100000 в месяц. Для батарей из 120 элементов потребуется производство до 12 миллионов биполярных пластин в месяц, т.е. 400000 каждый день!

Министерство энергетики США (DOE) частично формализовало требования к биполярным пластинам [3]. Среди них можно выделить физико-химические и механические свойства и экономические ограничения.

Физико-химические свойства. Важнейшими свойствами БП являются высокие удельные электро- и теплопроводность. В соответствии с требованиями DOE на 2010 год электропроводность должна быть не менее 100 См/см, т.е. удельное сопротивление не более 100 мкОм·м. Сегодня достигнуты типичные значения 600 См/см и 17 мкОм·м.

Полное сопротивление пластины, включая контактное, должно быть не больше 0,01 Ом/см². Это значение определяется требованием падения напряжения на пластине не выше 5% от генерируемого на МЭБ напряжения во всем диапазоне рабочих токов, характерном для ТЭ, т.е. до 1–2 А/см².

Кроме того биполярная пластина должна обладать электрохимической и химической стабильностью в присутствии типичных для процессов в топливном элементе реагентов, т.е. водорода, СО, СО₂, воздуха, сильных кислот, пероксида водорода и других пероксидных соединений. Пластина должна быть термоустойчивой при рабочих температурах ТЭ от 80 до 200 °С, в зависимости от типа мембраны и при повышенной (вплоть до 100%) влажности, иметь малое тепловое расширение, низкую газопроницаемость. DOE ограничивает газопроницаемость по водороду уровнем $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1} \text{ см}^{-2}$ при 80 °С и 0,3 МПа, что равносильно току утечки менее 0,1 мА/см². Надо отметить, что вследствие высокой диффузионной способности водорода наиболее важна газопроницаемость именно по этому газу.

Также пластина не должна выделять серосодержащие соединения, ионы железа, меди и др., которые могут отравить катализаторы и другие материалы МЭБ. Пластина должна иметь малый вес, не больше 1 кг на 1 кВт установленной мощности и как можно меньшую толщину. В течение всего срока эксплуатации на поверхности пластины не должно быть коррозии. DOE устанавливает величину коррозионного тока в среде топливного элемента не более 1 мкА/см².

Механические свойства. Основными среди механических свойств являются прочностные характеристики; пластина должна обеспечивать устойчивость конструкции при сборке и эксплуатации топливного элемента. DOE устанавливает прочность на изгиб не менее 4 МПа. Кроме того важна обработка поверхности: шероховатость поверхностей БП в зоне контактов и уплотнений должна быть низкой, насколько это необходимо для герметизации батареи, а толщина БП по всей плоскости должна быть одинаковой, с допустимой разностью не более 0,02 мм.

В общей массе конструкции ТЭ масса биполярных пластин доходит до 80% [4], поэтому материал пластин должен быть возможно более легким. Согласно [5] масса 1 см² пластины не должна превышать 5 г.

Экономические требования. Стоимость как материалов, так и производства готового изделия должна быть минимальной. По оценкам DOE сегодня стоимость батареи топливных элементов [6] составляет около 75 долл./кВт, а входящих в нее биполярных пластин превышает 10 долл./кВт, что составляет 13–14%. В соответствии с требованиями DOE целью разработок должно стать снижение стоимости ниже 6 долл./кВт, т.е. не более 1 долл. за пластину площадью 500 см².

Дизайн каналов

Качество работы топливного элемента с полимерной протонообменной мембраной требует минимизации сопротивления всем транспортным потокам, что в сильнейшей степени зависит от архитектуры газовых каналов БП. Основные функции БП: снабжение топливом и окислителем, водный и тепловой баланс в топливном элементе, напрямую связаны с геометрической формой каналов. Предложено несколько типов структуры каналов на поверхности БП: точечного типа, линейные, спиральные или змеевидные (рис. 3).

Кроме распределения газообразных реагентов и транспортировки воды структура каналов должна обеспечивать достаточный электрический контакт между БП и газодиффузионными слоями, т.е. «перегородки» между каналами должны быть достаточной ширины, иметь плоскую поверхность и т.п. Каналы не должны создавать большого сопротивления транспортным потокам и в то же время обеспечивать газо- и водообмен с газодиффузионным слоем. Необходимо также обеспечить отвод воды в каналы из всей толщины этого слоя (рис. 1). В то же время каналы не должны быть слишком широкими, т.к. поверхность газодиффузионного слоя над каналом не имеет электрического и теплового контакта с пластиной. Для совмещения этих противоречивых требований необходима тщательная оптимизация размеров каналов и стенок между ними. В результате на поверхности пластин с высокой точностью и чистотой обработки поверхности создают сложную структуру, как на рис. 3. Использование методов резания (фрезерование) значительно повышает стоимость пластины. Поэтому желательно, чтобы материал биполярных пластин позволял создавать каналы более дешевыми методами: штамповкой, экструзией.

Также очень важно отметить различия в требованиях к анодной и катодной областям биполярных пластин, вытекающие из различия свойств рабочих газов. Здесь можно сформулировать три основных отличия.

Форма газовых каналов. При прохождении газов через рабочую область топливного элемента парциальное давление водорода не изменяется, в то время как парциальное давление кислорода в воздухе падает. Для эффективной работы топливного элемента необходимо, чтобы падение парциального давления кислорода составляло не более 15%. Из-за этого поток воз-

духа может превышать поток водорода более чем в 10 раз. И, соответственно, форма газовых каналов в анодной части может быть спиралевидной или змеевидной, в то время как в катодной части каналы обычно линейные и максимально короткие.

Коррозионная устойчивость. При работе топливного элемента на анодной стороне не происходит выделения каких-либо продуктов, в то время как на катодной стороне в качестве побочных продуктов образуются пероксид водорода и различные кислородные радикалы с высокой химической активностью, что требует применения на кислородной стороне БП материалов, устойчивых к подобным воздействиям.

Гидрофильность/гидрофобность. Во время работы на кислородной стороне МЭБ выделяется вода, которая должна эффективно отводиться из рабочей области, чтобы не затопливать газодиффузионные слои, что особенно важно при высоких плотностях тока. В связи с этим катодная сторона биполярной пластины должна обладать гидрофобными свойствами. Для анодной же стороны это свойство не критично.

Производимые и разрабатываемые биполярные пластины можно разделить на две большие группы: пластины на основе углерода и пластины на основе металлов. У каждого из видов биполярных пластин есть свои преимущества и недостатки. С точки зрения максимально дешевой и массовой технологии, привлекательна технология штамповки из металлической фольги. Однако при этом возникают сложные проблемы, связанные с коррозией металла в агрессивной среде топливного элемента. Рассмотрим каждый из видов БП по отдельности.

Биполярные пластины на основе металлов

В силу лучшей коррозионной стойкости углерода основное внимание уделяется разработке углеродных материалов, но продолжается поиск материалов и покрытий для БП на металлической основе. Это связано в первую очередь с существенно лучшими механическими свойствами и меньшей стоимостью металлических биполярных пластин по сравнению с углеродными. Основным материалом для металлических БП сегодня считаются специальные легированные стали [7], такие как спецсталь для медицинских имплантатов 316L. Эта нержавеющая сталь обладает превосходной стойкостью в агрессивных средах, устойчива к обычной, межкристаллической, точечной и кон-

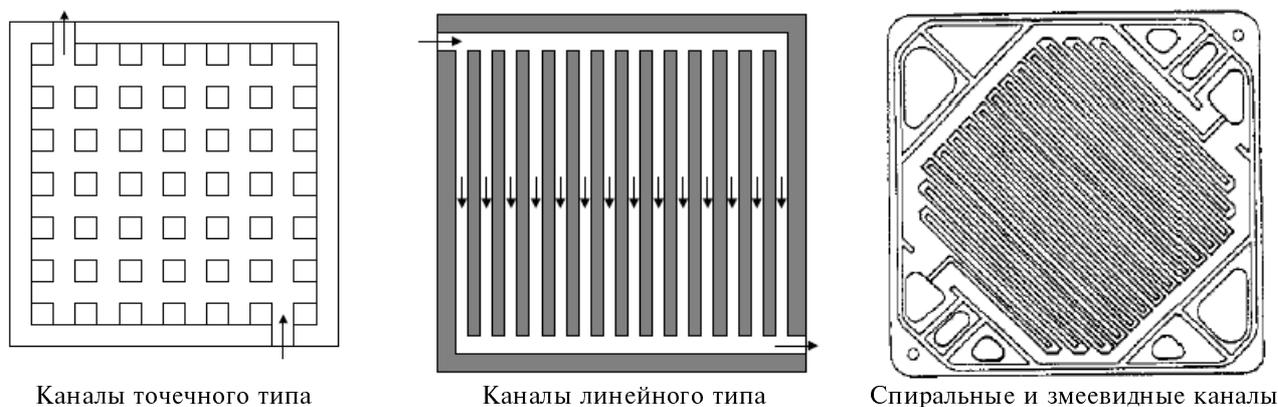


Рис. 3. Различные геометрические варианты газоподводящих каналов БП

тактной коррозии. Основным преимуществом металлических биполярных пластин является технологичность стали, возможность изготовления БП дешевым методом штамповки из тонкого стального листа. Штамповка металлических пластин легко позволяет реализовать передовые концепции в их конструкции, такие как змеевидные каналы для газов и интегрированная система для охлаждающей жидкости. За счет малой толщины стального листа можно получать изделия, более легкие, чем углеродные. В докладе французского Агентства по атомной энергии [8] предложена концепция многослойных металлических штампованных пластин из нержавеющей стали из 2-х листов. Такая система испытана для нержавеющей стали 316L, однако коррозия материала приводит к постепенной деградации ТЭ, около 0,2% в день, причем на стальные пластины приходится около 1/3 всей деградации ячейки (остальное — МЭБ).

Опасность коррозии биполярных пластин заключается в разрушении их поверхности, резком возрастании сопротивления и омических потерь. Важно, что при коррозии металла его катионы переходят в МЭБ и отравляют катализатор, а также способствуют деградации полимерной протонпроводящей мембраны. К таким металлам относятся железо, никель, медь, обычно входящие в состав сталей.

С точки зрения минимизации стоимости, веса и толщины биполярных пластин представляется интересным изготавливать их из алюминиевой фольги или алюминий-магниевого сплава. Ионы этих металлов не являются каталитическими ядами, однако высокая химическая активность легких сплавов делает их малопригодными для БП. Требуется разработка особой технологии защиты их от коррозии. Если бы эту проблему удалось решить, то штампованные пластины из алюминиевой фольги оказались бы в 2–3 раза легче углеродных, вдвое тоньше и намного дешевле. Так, в [9] описаны алюминиевые БП, покрытые танталом. Другим серьезным недостатком алюминия и легких сплавов является большой коэффициент теплового расширения, 24 мкм/м·град., приводящий к механической деградации контакта БП/МЭБ при термоциклировании, т.е. при запуске-остановке ТЭ.

Перспективным может оказаться изготовление пластин целиком из титана или никеля. К сожалению, высокой коррозионной стойкостью обладает титан высокой степени чистоты, например, полученный по иодной технологии, но он достаточно дорог. Но даже чистый титан корродирует слишком быстро, за 300–500 ч [10]. Кроме того, технология механической обработки титана, как и методы порошковой металлургии, значительно дороже штамповки из стального листа [11]. Титан тяжелее алюминия и его сплавов. Однако высокая коррозионная стойкость титана, хорошие механические свойства (прочность и твердость), а также то, что загрязнение ионами титана не так опасно для катализатора и ионообменной мембраны, делают титан достаточно перспективным материалом для металлических биполярных пластин.

Титановые биполярные пластины сегодня серийно выпускаются [12], однако в агрессивной среде топливного элемента титан необходимо защищать от коррозии. Davies с соавторами [10] сравнивали рост контактного сопротивления пластин из технического гра-

фита, титана и нержавеющей стали AISI 310 и AISI 316 (табл. 1). На поверхности всех металлических пластин формировался оксидный слой, толщина которого увеличивалась при работе ТЭ. Устойчивость металлов снижалась в ряду: AISI 310 SS > Ti > AISI 316 SS. Исследовали также коррозионную стойкость пластин из титана высокой чистоты и стали AISI 316L с меньшим содержанием углерода. Коррозионная устойчивость этих материалов уже сравнима с техническим графитом, но титан уступает графиту.

Таблица 1

Переходное сопротивление между двумя сжатыми биполярными пластинами после выдержки в смеси воздуха и водяного пара

Материал пластины	Экспозиция, ч	R, Ом
Сталь AISI 304	240	0,9
Сталь AISI 316L	24	0,11
Сталь AISI 316Ti (легированная титаном)	24	0,1
Титан	72	0,2
	240	0,4
Молибден	72	0,2
	240	1
Никель	72	0,2
	240	1
Иридий	72	0,1
	240	200

Металлы, как материал для изготовления биполярных пластин, имеют несколько несомненных преимуществ перед углеродными материалами. Для них характерна более высокая тепло- и электропроводность, отсутствие пор, газонепроницаемость (в результате пластина может быть сделана очень тонкой), высокая прочность, в том числе на изгиб, что также позволяет уменьшить толщину. С точки зрения экономики металлические пластины также очень привлекательны: стоимость материалов невысока и они поддаются очень простой и дешевой обработке, например штамповке.

Однако все достоинства металлов, как материала для БП, в значительной мере обесцениваются основным недостатком — малой коррозионной стойкостью. Наиболее перспективные металлические пластины — титановые — достаточно дороги и требуют дорогих технологий обработки. Таким образом, поскольку среда внутри топливного элемента очень агрессивна, использование металлических пластин обязательно требует коррозионно-стойких покрытий, разработка которых выливается в отдельную проблему, поскольку обычные методы защиты от коррозии нивелируют основные преимущества металлических биполярных пластин: значительно повышают цену и усложняют технологию, либо ухудшают электро- и теплопроводность, а часто то и другое вместе.

Методы защиты металлических пластин от коррозии

Коррозия даже лучших нержавеющей сталей в БП приводит к необходимости поиска антикоррозионных

покрытий. Трудность такого поиска связана с тем, что покрытие не должно ухудшать электрические и тепловые параметры БП. Поэтому предлагается два типа коррозионно-стойких покрытий: покрытия более стойкими металлами, от золота до титана и покрытия тонким слоем полупроводников. В качестве подобных соединений используют диоксид олова или оксиды, нитриды, карбиды металлов, входящих в состав пластин, например никеля или хрома для стали. Уменьшение загрязнения МЭБ анионами металлов при использовании стальных пластин с антикоррозионным покрытием диоксидом олова демонстрирует табл. 2.

Одним из лучших по коррозионной стойкости является покрытие золотом. Однако электрохимическое золочение — дорогой процесс, что значительно увеличивает цены пластин. Запатентованы и более дорогие варианты, например титановые пластины, плакированные ниобием [12]. Предлагается также создавать антикоррозионные титановые покрытия на стали и алюминии методом магнетронного напыления [13].

Достигнуты успехи и в получении антикоррозионных покрытий методом химической обработки с созданием на поверхности металла защитных проводящих пленок [14–18]. Так, например, запатентовано получение защитных покрытий азотированием поверхности нержавеющей стали или хромоникелевых сплавов с образованием на поверхности проводящей пленки нитрида хрома [16]. Хорошие результаты были получены с помощью азотирования поверхности нержавеющей стали (AISI446) и модельного сплава Ni-Cr [19]. Такая технология позволяет создать на поверхности сплава коррозионностойкую проводящую пленку нитрида хрома (CrN/Cr₂N). Также предлагается создавать на поверхности пленку карбида [17] или полупроводникового диоксида олова [18]. Проблемой является получение бездефектных покрытий.

Особые технологии нужны для защиты от коррозии пластин из алюминия и легких сплавов. Прямое покрытие, например золотом, неустойчиво в связи с образованием интерметаллидов и сильно различающимися коэффициентами расширения этих металлов (табл. 3). Более или менее приемлемых результатов

удается добиться нанесением многослойных электрохимических покрытий [20]: на пластину из алюминиевого сплава наносят медь, поверх нее никель, и только затем золото.

Таблица 3

Материал пластины и защитного покрытия	Ток коррозии, мкА/см ²
Алюминий	122
Покрытие Pd-Ni на алюминии	9,8
Покрытие Au на алюминии	1,38
Покрытие Pd-Ni на полимерной основе	7,9

К сожалению, известные на сегодняшний день покрытия не могут обеспечить полной защиты от коррозии. Показано [21], что даже защищенные стальные пластины подвергаются коррозии с деградацией ТЭ до 10% за 1000 ч работы (это может быть связано и с отравлением катализатора, и с деградацией полимерной мембраны под воздействием ионов тяжелых металлов, в т.ч. золота). Если предположить линейную зависимость деградации от времени, то топливный элемент потеряет половину мощности через 5000 ч работы, что совершенно недостаточно для практических приложений.

Полимерно-металлические сэндвичевые структуры

Предлагаются также биполярные пластины в виде двух пористых тонких металлических пластин, нанесенных с двух сторон на газонепроницаемую основу из проводящей пластмассы [22], однако такая конструкция, очевидно, обладает всеми недостатками компонентов. Возможно также использование непроводящей полимерной основы. В этом случае отдельные стороны БП соединяются в соответствии с выбранной схемой внешними проводниками [23]. Недостатком конструкции следует считать необходимость достаточно толстых покрытий, чтобы обеспечить прохождение токов в поперечных направлениях. Однако такая кон-

Таблица 2

Концентрация ионов Fe, Cr, Ni после поляризации в ТЭ с полимерной мембраной PEMFC

Материал биполярной пластины	Концентрация примесных ионов после 7,5 часов работы, ppm					
	вблизи анода			вблизи катода		
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni
Сталь AISI 316L	21,18	4,60	2,49	9,02	1,94	1,41
SnO ₂ / AISI 316L	10,83	1,97	1,38	1,12	0,10	0,11
Сталь AISI 317L	3,98	0,65	0,39	1,29	—	—
SnO ₂ / AISI 317L	4,03	0,69	0,56	0,87	—	—
Сталь AISI 441	622,9	135,7	1,07	462,8	101,2	0,95
SnO ₂ / AISI 441	24,15	4,51	—	330,3	68,72	0,60
Сталь AISI 444	141,5	37,86	0,30	328,3	67,97	0,94
SnO ₂ / AISI 444	12,70	2,09	—	64,42	13,73	0,22

Таблица 4

Влияние материала на массу биполярных пластин (БП)

Материал	Плотность, г/см ³	Толщина, мм	Удельная масса БП на активную площадь, г/см ²	Масса БП из расчета 0,5 Вт/см ² , кг/кВт
Графит	2,25	1,5	0,35	0,7
Нержавеющая сталь	8	0,1	0,08	0,16
Алюминий	2,7	0,5	0,14	0,27
Титан	4,5	0,5	0,23	0,45

струкция позволяет уменьшить коррозию по сравнению с теми же металлическими покрытиями на алюминии, и в то же время пластина получается легче алюминиевой (табл. 4). Разработана также слоистая структура из полимер-графитового композита, нанесенного с обеих сторон на металлическую подложку.

Полимерно-металлические БП применяются для специальных целей. Например, Германский аэрокосмический центр, DLR, производит [24] сегментированные биполярные пластины для исследования распределения тока в экспериментальных топливных элементах из золотой фольги на стеклотекстолите, в который встроена решетка токоизмерительных резисторов.

Интегральные биполярные пластины

На сегодня хорошо разработанные и массовые технологии микроэлектроники уже привели к созданию миниатюрных устройств с очень сложной микроструктурой, причем цена массового производства изделий чрезвычайно низка. Крайне привлекательной представляется перспектива использования этих технологий для производства малогабаритных топливных элементов. При этом возможно использование обычной полимерной протонпроводящей мембраны, причем по технологиям микроэлектроники выполняются биполярные пластины и газодиффузионные слои, часто с ними интегрированные (на основе микропористого кремния, рис. 4) [25].

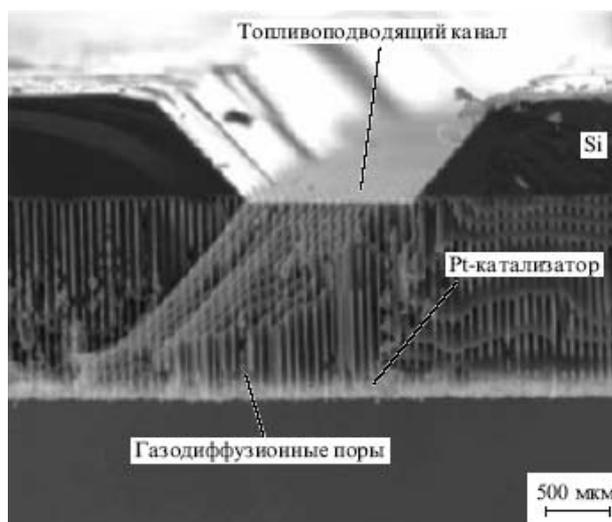


Рис. 4. Сечение анодной части интегрального ТЭ на основе нанопористого кремния

Второй подход состоит в использовании в качестве протонсепарирующей мембраны сверхтонкого слоя кремния. В этом случае возможно создание полностью интегральной ячейки [25]. Однако, несмотря на широкий технологический поиск, не удалось создать замены полимерным протонпроводящим мембранам.

Интегральные технологии могут быть применены для изготовления биполярных пластин в ТЭ традиционной конструкции. Так, в [26] описана технология эксимер-лазерной литографии для нарезки газовых каналов классической структуры в листовом полиметилметакрилате. Для получения БП на пластмассовую заготовку напыляли (методом магнетронного напыления) медный или серебряный слой толщиной 0,2—1 мкм. К сожалению, авторы не проводили ресурсных испытаний полученных БП. Эти БП близки к любым пластинам сэндвичевой структуры «металл на полимерном носителе».

Микроэлектроника использует печатные технологии, которые предполагают конструирование планарных систем. Применительно к батареям топливных элементов планарная конструкция означает либо использование одного большого по площади элемента и последующее преобразование вырабатываемого напряжения (0,6 В обычно) к необходимой величине с помощью электронных конвертеров, либо использование планарных цепей с объединением отдельных элементов системой переключателей (см. рис. 5).

В [27] предложено применение технологии многослойных печатных плат для получения планарных пластин для микробатарей. Непосредственно с мембранно-электродными блоками (сформированными на одной мембране) контактировала пластина из фольгированного стеклотекстолита (материал, стандартный для электронной промышленности, композит из стекловолокна и эпоксидной смолы с наклеенной медной фольгой). В слое фольги были вытравлены параллельные каналы, а в стеклотекстолите просверлены отверстия для подачи газов, медная фольга была позолочена. С обратной стороны эти пластины были закрыты стеклотекстолитовой платой с прорезанным распределительным каналом в виде «морского змея» и герметизирующими пластинами. Все три слоя были склеены герметиком. Авторы предложили и более сложную «микростекловую» геометрию каналов. В результате удалось продемонстрировать достаточно высокие характеристики планарных микробатарей из 12 и 16 элементов — до 380 Вт/см² при толщине батареи 1,3 см. Неожиданным достоинством батарей такого типа является возможность оперативного изменения конфигурации соединения элементов с помощью

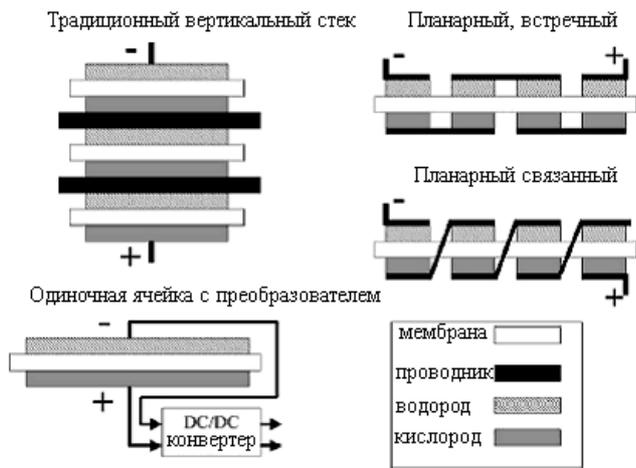


Рис. 5. Варианты соединения отдельных ячеек в батарею для традиционной конструкции и для планарных батарей

встроенных электронных переключателей вместо пассивных перемычек.

Более радикальные решения используют настоящие микроэлектронные технологии на кремниевых кристаллических пластинах. В [28] предложено использовать зависимость скорости травления кремния в плавиковой кислоте от концентрации дырок в монокристалле для получения сложной микроструктуры вытравленных каналов для газов. Каналы закрыты сверху мембранами пористого кремния, образованными в отверстиях проводящей платиновой или изолирующей маски из нитрида кремния. Столь сложная структура была получена только электрохимическим травлением через отверстия маски: сначала создавали тонкий слой непроводящего пористого кремния, а потом, в режиме электрополировки, через его поры вытравливали газовые каналы. На полученные концевые пластины наносили катализатор, затем слой протонпроводящей полимерной пленки (использован Nafion), и два таких полуэлемента склеивали нафоновыми пленками с образованием батареи микротопливных элементов планарной структуры (рис. 6). Авторы предложили и полностью монокристаллическую структуру, где в толще одной кремниевой подложки чередовались каналы для подвода топлива и окислителя, а протонобменная мембрана была прижата с одной стороны. К сожалению, авторы не проводили экспериментальных испытаний своих микробатарей, хотя

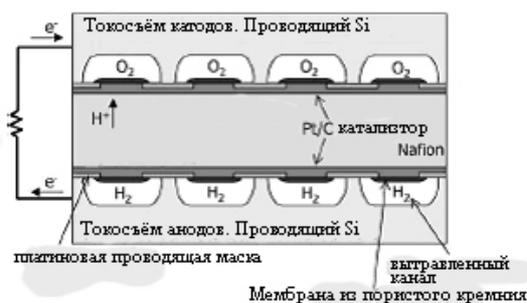


Рис. 6. Структура каналов двуслойной батареи с использованием кремниевых пластин с вытравленными каналами



Рис. 7. Батарея ТЭ, интегрированная с аккумулятором водорода

математическое моделирование показало перспективность такой структуры.

В [29] предложен интегральный топливный элемент, совмещенный в единой гибридной интегральной схеме с блоком сенсоров, микроконтроллером и схемой беспроводной передачи данных. При этом источник водорода на основе раствора боргидрида натрия или металлгидридов встроен в ту же алюминиевую «таблетку» (рис. 7). Планарное расположение ячеек требовало анодных и катодных пластин, однако пластины как таковые противоречили идеологии «печатной схемы». В результате анодная и катодная пластины, совмещенные с газодиффузионным слоем, были выполнены печатью высокопористых золотых слоев на носителе из микропористого нейлона. Авторы продемонстрировали работоспособность предложенного ими устройства и соответствие технических характеристик альтернативному источнику энергии — неперезаряжаемой серийной литиевой батарее, причем ТЭ имел пятикратное преимущество в мощности при импульсной нагрузке (характерной для радиокommunikационных схем). К сожалению, авторы не смогли предложить реальных путей перезарядки встроенного аккумулятора водорода.

Биполярные пластины на основе углерода и графитовых полимерных композитов

Наибольшую коррозионную стойкость при полном отсутствии загрязнения катализатора материалом пластин обеспечивают биполярные пластины из углерода. Монокристаллический графит практически никогда не использовался как материал биполярных пластин из-за легкого расслаивания вдоль плоскости спайности и высокой стоимости. Турбостратный графит и стеклоуглерод, обладающие хорошими механическими и электрическими свойствами, высокой газоплотностью — весьма дорогие материалы. Кроме того весьма сложная обработка стеклоуглеродных заготовок для получения каналов сложного профиля требует применения таких сильно затратных технологий, как лазерная или электронно-лучевая обработка. Поэтому использование стеклоуглерода для биполярных пластин коммерческих топливных элементов невозможно по экономическим причинам. Впрочем, биполярные пластины из стеклоуглерода находят свое применение как конструкционные элементы стендовых, исследовательских и экспериментальных топливных элементов. На рис. 8 показаны концевые пластины для измерительной ячейки с газоподводящей и терморегулирующей арматурой для исследования МЭБ, разработанная при сотрудничестве ИПХФ РАН, ОАО «Тензор» и ООО «Элинс». В ней использованы БП из стеклоугле-

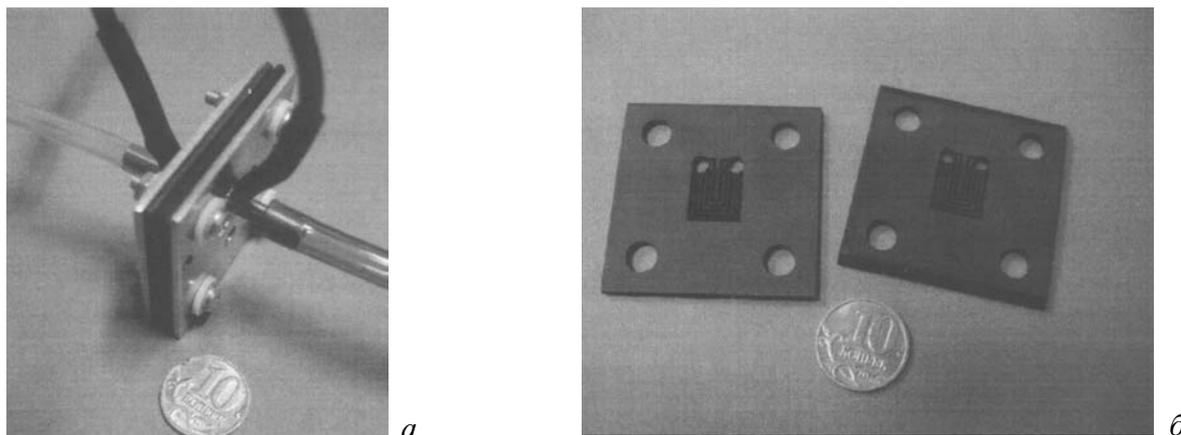


Рис. 8. Измерительная ячейка с газопроводящей и терморегулирующей арматурой для исследования МЭБ:

а — ячейка в сборке; *б* — биполярные пластины из стеклоглерода

рода с газораспределительными каналами, выполненными методом лазерной фрезеровки [30].

В отличие от стеклоглерода обычный прессованный природный графит достаточно дешев, однако это пористый материал и его прямое использование невозможно из-за газопроницаемости, недостаточной механической прочности, значительной анизотропии свойств. В таких условиях лучшее техническое решение — применение композитных материалов. Широко используются как различные графит-полимерные композиции, так и композиты на основе неорганических связующих. Для БП наиболее перспективными представляются полимерные композиты, которые готовят двумя способами. Первый способ — пропитка графитовых пластин моно- или олигомером с последующей полимеризацией, либо раствором полимера. При этом пластинам из дешевого технического графита придается газонепроницаемость и (незначительно) улучшаются их механические свойства.

По второму способу готовится смесь полимерной матрицы и проводящих графитовых частиц. При содержании проводящих частиц выше порога перколяции в результате удается получить проводящий композит.

В истории техники известно, что когда к материалу предъявляются очень разнородные требования, композитные материалы часто оказываются лучшим решением. В коммерческих топливных элементах также сегодня наиболее перспективными представляются композиты на основе графита: полимеруглеродные и системы на основе терморасширенного графита.

Прессованные композиты на основе графита

Композиты представляют собой матрицу из термоактивного или термопластичного полимера с введенными проводящими некорродирующими наполнителями, например графитовыми чешуйками, углеродными волокнами или сажей. Большое объемное содержание такого типа проводящих наполнителей позволяет получить материал с электро- и теплопроводностью, близкими к показателям для графита.

Полимер в таких композитах содержится в небольших количествах, обычно менее 30%(масс.) и, благодаря созданию перколяционной структуры с

непрерывной цепочкой проводящих частиц в полимерной матрице, композит имеет высокую проводимость и обладает механическими свойствами полимера. Изделия из композита можно получать с помощью серийных технологий: экструзии, прессования, прокатки, литьевого формования и т.п. Особым преимуществом композита является возможность регулирования гидрофильности/гидрофобности пластины с помощью подбора связующего полимера.

Разумеется, требования к связующему полимеру высоки, поскольку он также является материалом БП [31]. Полимер должен обеспечивать низкую газопроницаемость композита, обладать термостойкостью при рабочих температурах топливного элемента, низким тепловым расширением, устойчивостью к повышенной влажности и химической стойкостью к кислотам (до pH=4) и в окислительной среде, не выделять каталитических ядов и соединений, способных к электроокислению (табл. 5). Коррозионную стойкость графит-полимерных композитов изучали различными исследовательскими методами (испытания в климатических камерах, регистрация поляризационных кривых) и в реальных топливных элементах. По крайней мере коммерческие пластины демонстрируют отсутствие зависимости активного сопротивления БП от времени, а коррозионные токи при поляризационных исследованиях не превышают $16 \cdot 10^{-9}$ А/см², т.е. соответствуют контрольным значениям, установленным DOE.

Серьезным недостатком биполярных пластин из простых графит-полимерных композитов является их низкая механическая прочность вследствие малого содержания полимера, что вызвано необходимостью сохранить высокую электропроводность графита. Для разрешения этого противоречия предлагаются более сложные композиты. Предложено [32] использовать в качестве наполнителя композита углеродные и/или металлические волокна, нановолокна углерода, покрытые металлом, даже углеродные текстильные сетки, что позволяет уменьшить содержание проводящего наполнителя при сохранении проводимости композита.

Например, запатентован [33] материал, представляющий собой композит из эпоксидной смолы или поливинилового спирта и волокнистого наполнителя (например, стекловолокна), в который добавлено

Полимеры, используемые в биполярных пластинах из графито-полимерных композитов

Полимер	Преимущества	Недостатки
Фторполимеры, поливинилиден-фторид	Химическая устойчивость, гидрофобность	Дорогостоящие, высокая вязкость
Жидкокристаллический полимер	Высокая теплоустойчивость, низкая вязкость	Дорогостоящий
Полифениленсульфид	Высокая теплоустойчивость вплоть до 230 °С, низкая вязкость	Дорогостоящий
Полипропилен	Низкая стоимость, легко обрабатывается	Длительный период цикла формования
Полифенилен	Высокая теплоустойчивость; точка размягчения 200 °С	Необходимо дополнительное отверждение. Ограниченная теплоустойчивость, гидролиз при $T > 100$ °С
Фенольные смолы	Недороги	
Виниловый эфир	Быстрая обработка	

небольшое (менее 35%) количество крупных (размером не менее 1/10 толщины изделия) частиц терморасширенного графита. Большой размер частиц обеспечивает проводимость даже при не очень высоком их содержании. С другой стороны крупные частицы не ухудшают точности изготовления сложных профилей газовых и/или жидкостных каналов, поскольку терморасширенный графит прессуется не хуже материала полимерной матрицы.

Кроме прессования применяют и другие технологии, известные в производстве пластмасс, например экструзию композита на основе термопластичных полимеров [34] или отливку в форму композита графита с поливиниловым эфиром [35]. БП на основе композитов выпускаются сегодня серийно такими фирмами, как DuPont, H₂Economy, ICM Plastics, Ned Stack.

Материалы на основе терморасширенного графита

Достаточно перспективным материалом для биполярных пластин является сравнительно новый материал — терморасширенный графит (ТРГ) или пенографит (ПГ), который получают, как правило, термической обработкой соединений внедрения в графит акцепторного типа (СВГ).

Анализ отечественных и зарубежных публикаций показал, что в настоящее время для получения расширенного графита используется, в основном, кислотный способ. В частности, первой стадией получения является химическая обработка в системе графит-серная кислота-окислитель. Вторая стадия — гидролиз полученного СВГ. Третья — резкий термический нагрев (вспенивание). Обладая рядом уникальных свойств: низкая насыпная плотность, большая удельная поверхность, способность прессоваться без связующего, стойкость к агрессивным средам, высокая электропроводность, пенографит может быть применен в самых различных отраслях промышленности: авиационной и космической технике, металлургии, в нефтяной, газовой, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной.

Получение ТРГ позволило создать целый ряд низкоплотных углеродных материалов (например, графитовая фольга), в которых сохранены все свойства графита наряду с новыми потребительскими качествами — упругостью и пластичностью. Обычные области применения графитовой фольги включают изготовление уплотнительных изделий (прокладок, сальников и т.п.), разрывных мембран, резистивных нагревательных элементов, а также средств тепло- и радиационной защиты.

Недостатками графитовой фольги из расширенного графита являются заметная газопроницаемость, особенно по водороду, и значительная анизотропия удельной электро- и теплопроводности, то есть проводимость в перпендикулярном плоскости пластины направлении существенно ниже, чем в параллельном. По сравнению с композитами, этот эффект ориентации рассматривается как основной недостаток материала для биполярной пластины в электрохимическом устройстве. Но более высокое поперечное сопротивление плоских слоев графитовой фольги компенсируется возможностью изготовления более тонких пластин, а так как фольга достаточно мягкая, то контактное сопротивление оказывается ниже, чем для жестких материалов.

Графитовые фольги позволяют создать многослойные структуры с газонепроницаемыми внутренними углеродными слоями. Дополнительными преимуществами графитовой фольги является ее малый удельный вес даже по сравнению с массивным графитом и высокая технологичность механической обработки. Однако для реального использования этого материала в топливных элементах необходимо увеличить механическую прочность и газоплотность графитовой фольги. Обе эти задачи могут быть решены путем пропитки полимерным связующим. Подходящие для этого смолы: феноло-альдегидная, фурановая, акриловая и эпоксидная. Каналы в пластинах из такой фольги можно получать различными методами. Это ламинирование чистого разделительного графитового листа слоями из других графитовых листов, содержащих

Таблица 6

Свойства биполярных пластин, серийно выпускаемых различными фирмами

Показатель	Материал и производитель БП		
	Углеродный композит (Schunk)	Терморасширенный графит (SGL)	Импрегнированный графит (Porvair)
Плотность, г/см ³	1,9	2,1	1,25
Водопоглощение, %	0,15		
Прочность на изгиб, МПа	40	40	41
Модуль Юнга, н/мм ²		12000	
Прочность на сжатие, МПа	50	60	
Удельное электрическое сопротивление в плоскости пластины, мкОм · м	90	100	14
Удельное электрическое сопротивление в перпендикулярно плоскости пластины, мкОм · м	120	500	14
Максимальная температура, °С	190	120	210
Коэффициент теплового расширения, 1/К	в плоскости	14 · 10 ⁻⁶	
	перпендикулярно		
Удельная теплопроводность, Вт/м · К	55	20	
Газопроницаемость (по воздуху), см ² /Па·с		10 ⁻⁵	

трафареты с рисунками требуемых структур, при этом карбонизирующий адгезив наносится таким образом, чтобы соединить слой друг с другом. Другим методом является механическая деформация — штамповка, формование, тиснение или резание.

Размеры чешуек расширенного графита находятся в диапазоне от 0,3 до 5 мм, то есть в 5—10 раз больше, чем размеры частиц синтетического графита в композитах, описанных ранее. Так как в зависимости от размера частиц устанавливается предел для размеров каналов, в композитах можно реализовать более тонкие структуры. В альтернативном варианте каналы для потоков могут быть включены в опорную часть электродов, а не в поверхности пластин; таким образом,

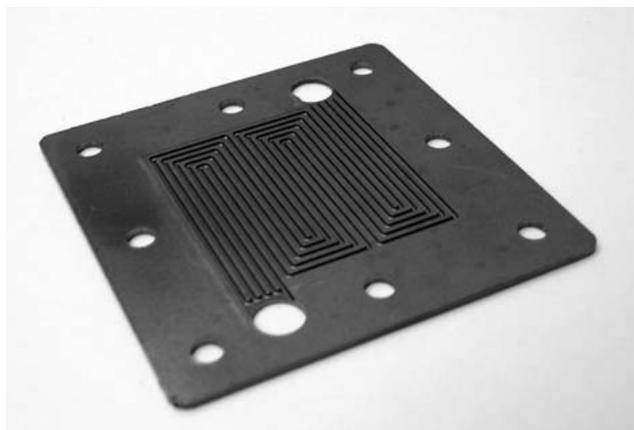


Рис. 9. Биполярная пластина из терморасширенного графита, разработки ООО «Унихимтек», ИНУМИТ и ИПХФ РАН

можно изготавливать биполярные пластины из тонкой графитовой фольги и уменьшать вес батарей.

Биполярные пластины из терморасширенного графита, как чистого, так и в составе графитполимерных композитов выпускает, например, фирма SGL Carbon GmbH под торговой маркой «SIGRAFLEX®». Параметры этих пластин приведены в табл. 6.

Несколько вариантов биполярных пластин на основе терморасширенного графита, в том числе сэндвичевые металл-графитовые, разрабатываются совместно ЗАО «Унихимтек», ИНУМИТ и ИПХФ РАН (рис. 9).

Покрытие графитом и углеродными композициями

Дополнительной защитой от коррозии металлических биполярных пластин, обладающих лучшими, чем графитовые, механическими свойствами и меньшей стоимостью, является покрытие их поверхности углеродными материалами. Для придания химической стойкости и газонепроницаемости, а также увеличения поверхностной проводимости композитных пластин, их также можно покрывать графитовыми слоями. Можно, например, изготавливать биполярные пластины из легкого и дешевого материала — алюминия или алюминий-магниевого сплава, а затем покрывать их с двух сторон тонким (поскольку не требуется механической прочности) слоем проводящего полимера на основе графита [36]. Такой слой придает химическую стойкость изделию, кроме того, при нанесении на графит катализатора обладает и каталитическими свойствами. Однако технологическая реализация подобной концепции достаточно сложна.

Описана [37] технология покрытия поверхностей графитовыми нановолокнами осаждением из газовой фазы; такое покрытие одновременно улучшает газораспределительные свойства ячейки ТЭ в сборке за счет лучшей поверхностной диффузии.

Промежуточные технические решения основаны на создании несущей газоплотной основы, полимерной или металлической, возможно пористой, с порами, заполненными гидрофильным материалом для создания газового барьера при возможности обмена водой между отдельными ячейками. Такая основа пронизана электропроводящими волокнами, обычно углеродными, и покрыта углеродным композитом [38]. Однако подобные структуры достаточно сложны и нетехнологичны, чтобы с их помощью можно было решить одну из основных задач — понизить стоимость топливных элементов.

Сравнение различных материалов для биполярных пластин

Сегодня нельзя сделать однозначный выбор между различными типами материалов для изготовления БП. Как обычно бывает в технике, применение, по-видимому, найдут несколько вариантов материалов для биполярных пластин. Там, где важна стоимость, можно ожидать применения металлических пластин, там где важнее долговечность — графитовых, или даже стеклоуглеродных. Где нужен малый вес — могут найти применение пластины из терморасширенного графита или даже алюминиево-магниевого сплава или металлизированных пластинок. Масса пластин из различных материалов приведена в табл. 4, а оценка переходного сопротивления — в табл. 1.

Стоимость пластин из различных материалов можно оценить следующим образом. Графитовые композиты дороги, но легко обрабатываются механически, имеется удобная технология их изготовления: экструзии, прокатки и т.п. Титан дорог и сложен для обработки. Нержавеющая сталь дешева и характеризуется средней сложностью обработки.

Сравнить различные варианты графитовых пластин можно по данным табл. 6, где приведены параметры серийно выпускаемых пластин. Наиболее актуальными направлениями дальнейших исследований и разработок в области материалов для биполярных пластин сегодня представляются поиск покрытий для металлических пластин и разработка графит-полимерных композитов.

Авторы благодарят за финансовую поддержку работы компанию «Национальная инвестиционная компания «Новые энергетические проекты» и Российское Федеральное агентство по науке и инновациям (Комплексный проект ЭЭ.КП.2001).

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.porvairfuelcells.com/bipolar.htm>
2. Пресс-релиз фирмы (<http://sgroup.cms.schunk-group.com/sixcms/media.php/33/SchunkBipolarPlates14042003.pdf>)
3. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, табл. 3.4.15.
4. Tsuchiya H., Kobayashi O. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, v. 29, p. 985—990.

5. Hermann A., Chaudhuri T., Spagnol P. Ibid., 2005, v. 30, p. 1297—1302.
6. 2005 Annual DOE Hydrogen Program Review *Fuel Cell R&D*. V. Lightner, N. Garland, D. Lee Ho, K. Epping, J. Garbak, A. Manheim. U.S.DOE: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc1_lightner.pdf
7. Jousse F., Granier J. Towards a new conception of the bipolar plate, Clefs CEA. Grenoble, winter 2000—2001, № 44, p. 52.
8. Grainer J. <http://www.cea.fr/gb/publications/Clefs50/pdf/-076a083baurens-gb.pdf>.
9. Gladczuk L. e. a. MRS Bulletin, Pap. № FF7.2.
10. Davies D.P., Adcock P.L., Turpin M., Rowen S.J. J. Appl. Electrochem., 2000, v. 30, Pt 1, p. 101—105.
11. US Patent № 5776624; Патент РФ № 2182387.
12. <http://www.tech-etch.com/photoetch/fuelcell.html>
13. US Patent US2004/007751, 2004.
14. Wind J., Span R., Kaiser W., Bohm G. J. Power Sources, 2002, v. 105, p. 256—260.
15. Lee S.-J., Huang C.-H., lai J.-J., Chen Yu.-P. Ibid., 2004, v. 131, p. 162—168.
16. US Provisional Patent Application № 60/563,923, filed Apr. 21, 2004.
17. US Patent № 5,798,188, 1998.
18. Wang H., Brady M.P., Teeter G., Turner J.A. J. Power Sources, 2004, v. 138, p. 79—93.
19. Wang H., Teeter G., Turner J. J. Electrochem. Soc., 2005, v. 152, p. B99—B104.
20. Woodman A.S., Taylor E.J., Anderson E.B., Weil R. e. a. 2nd Intl. Symp. on Electrochemical Technology Applications in Electronics, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ, 1993.
21. Mallant R.K.A.M., Koene F.G.H., Verhoeve C.W.G., Ruiter A. Solid Polymer Fuel Cell Research at ECN, presented at the Fuel Cell Seminar, San Diego, CA, 1994, p. 503.
22. US Patent № 6,103,413, 1998.
23. Soo-Gil Park, Mee-Hye Oh, Yeo-Seong Yoon, Takahiro Shimizu, Tetsuya Osaka. Meet. Abstr. Electrochem. Soc., 2006, v. 501, p. 149.
24. Schonbuer St., Kaz T., Sander H., Gulov E. 2nd Eur. PEFC Forum, 30.06-04.07 2003, Lucerne, Switzerland.
25. Забродский А.Г. Успехи физич. наук, 2006, т. 176, с. 444—449.
26. Hsieh S.-S., Kuo J.-K., Hwang C.-F., Tsai H.-H. Microsystem Technologies, 2004, v. 10, p. 121—126.
27. O'Hayre R., Braithwaite D., Hermann W. e. a. J. Power Sources, 2003, v. 124, p. 459—472.
28. Meyers J.P., Maynard H.L. Ibid., 2002, v. 109, p. 76—88.
29. Wainright J.S., Savinell R.F., Liu C.C., Litt M. Electrochimica Acta, 2003, v. 48, p. 2869—2877.
30. Алдошин С.М., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Мат. конф. «Высокие технологии XXI века». М., Российский фонд развития высоких технологий, 2006, с. 309—321.
31. Rosberg K., Trapp V. In: Handbook of Fuel Cell-Fundamentals. Ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm. John Wiley & Sons, Ltd., 2003, v. 3, ch. 26.
32. US Patent № US2005167873-A1; US Provisional Patent Application 11/096,632.
33. US Patent № 2004/0062974A1; US Provisional Patent Application 10/603,684.
34. Heinzl A., Mahlendorf F., Neimzig O., Kreuz C. J. Power Sources, 2004, v. 125, p. 35—40.
35. Kuan H.-C., Ma C.C.M., Chen K.H., Chen S.-M. Ibid., 2004, v. 134, p. 7—17.
36. Canada Patent № CA2486049-A1, 2003.
37. Besmann T.M., Klett J.W., Burchell T.D. In: Materials for Electrochemical Energy Storage. Eds. D.S. Ginley, D.H. Doughty, T. Takamura, Z. Zhang, B. Scrosati, V. 496, Mat. Res. Soc., Warrendale, PA.
38. US Patent № 2003232234-A1, 2003.