

УДК 621.355

## СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

В.Ю. БАКЛАН, С.Д. КОРОЛЕНКО

Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова

О.Д. ВАСИЛЬЄВ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

*Дається історичний опис відносно розвитку паливних елементів в Україні. Враховуючи природні переваги України по родовищу цирконію, роботи по високотемпературним цирконієво-керамічним паливним елементам є актуальними. Приводиться технологія одержання цирконієвого електроліту, аноду та катоду, випробування та дослідження їх на сучасному рівні*

В Україні паливними елементами (електрохімічними генераторами струму неперервної дії, в якому енергія хімічної реакції безпосередньо перетворюється в електричну) займаються в проблемній науково-дослідній лабораторії паливних елементів (ПНДЛ ПЕ) Одеського національного університету ім. І.І. Мечнікова (ОНУ ім. І.І. Мечнікова), створеної в 1962 р. відповідно Постанови Ради Міністрів УРСР № 67 від 20 січня 1962 р. Засновник - видатний, всесвітньо відомий в області фізичної та квантової хімії вчений, доктор технічних наук, професор, батько українських паливних елементів Давтян Оганес Карапетович (рис. 1).



Рис. 1. Професор Давтян О.К. (1911-1990 рр.) зі своєю ученицею Баклан В.Ю.

За порівнянно короткий час під керівництвом проф. Давтяна О.К., а у подальшому, з 1969 р., і проф. В.О. Преснова і завідуючого лабораторією доцента Макордея Ф.В. в ПНДЛ ПЕ було виконано ряд принципово важливих досліджень каталізаторів електрохімічних процесів, що не вміщують дорогих та дефіцитних матеріалів, створені різні типи електродів, розроблені конструкції низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементів (ПЕ), батарей паливних елементів (БПЕ) та електрохімічних генераторів (ЕХГ).

Були створені БПЕ на 100, 200, 500, 1000 ватт (рис.2), проведені іспити однокіловатного ЕХГ в ПНДЛ ПЕ та в Московському інституті атомного машинобудування для зняття пікових навантажень на атомних електростанціях. Крім цього, розроблені та досліджені А1-повітряна батарея в 1 кВт на автомобілі УАЗ в м. Черкаси і цинк-повітряна батарея на Львівському моторолерному заводі (рис.3) [1].

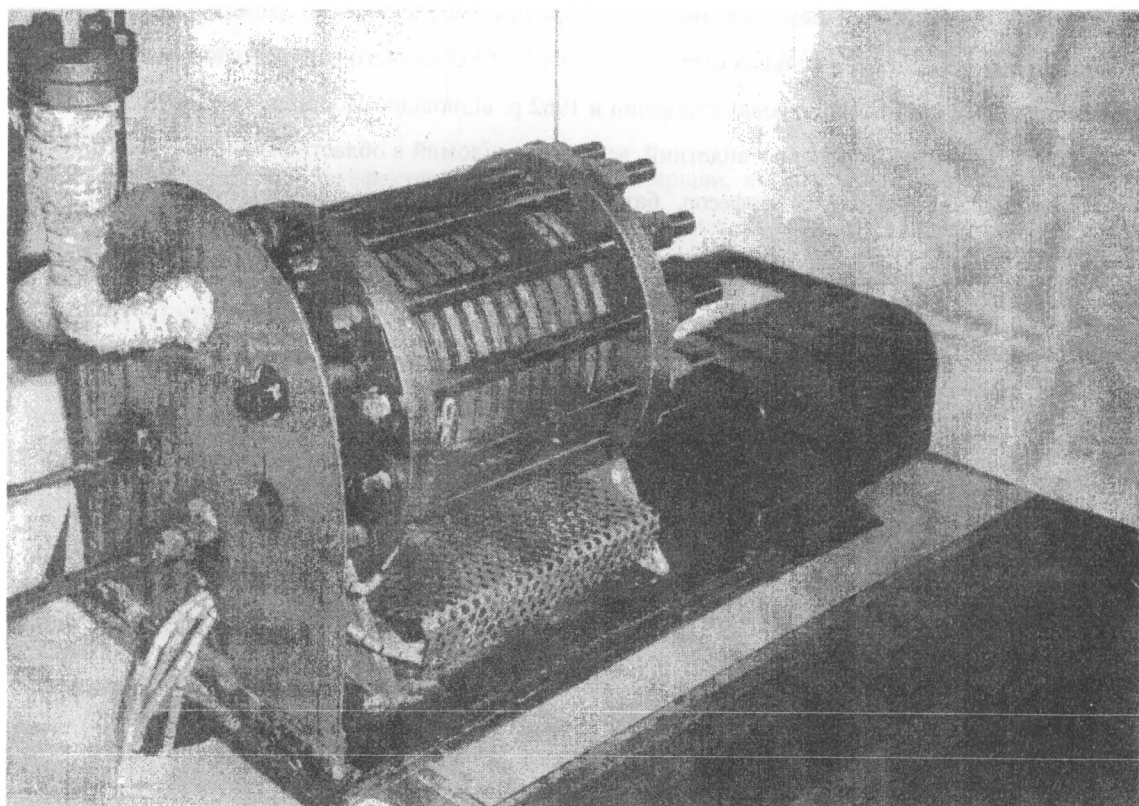


Рис. 2. Однокіловатна воднево-киснева батарея паливних елементів

#### **Об'єкти та методи дослідження**

Припинення фінансування не по нашій вині не дало можливості проводити ці роботи в повному обсязі, але були розроблені і досліджені метал-повітряні батареї з цинковими анодами в лужних електролітах потужністю 12 кВт з питомою енергією 150 Втгод/кг і ємністю 60 кВт-год (для електромобілей) і з магнієвими анодами в нейтральних електролітах. Обидва типи батарей допускали механічну зміну анодів. Розрахунковий пробіг електромобіля становив 30 тисяч км [2].

Були розроблені повітряно-металеві хімічні джерела струму ХДС (3,0 – ПМБ – 8,5). Дана розробка є екологічно чистим джерелом струму, виготовленим на базі дешевої вітчизняної сировини, і

використовується для електроживлення широкого кола споживачів: апаратури зв'язку, радіоприймачів, медичних приладів, ліхтарів освітлення та багатьох інших товарів народного вжитку.



Рис. 3. Моторолер на повітряно цинковій батареї (Львівський моторолерний завод)

**Основні характеристики:**

напруга, В.....	3,0
сила струму, А (номінальна).....	0,15
час розряду, годин(при товщині аноду 1,5 мм).....	57
ємність, А·год. ....	8,5
вага, кг (в резервному стані).....	0,08
вага, кг (в активному стані).....	0,16
габаритні розміри, мм.....	68 x 64 x 35

Порівняльний аналіз, зроблений на основі проведених іспитів даних джерел, показав, що вони мають енергетичні характеристики в 3-4 рази більші, ніж аналоги (джерела струму міжнародного типорозміру R-20 як на сольовому, так і лужному електроліті, при однакових вагових та габаритних розмірах). Оригінальна конструкція, нейтральний електроліт (вода), має необмежений термін зберігання в резервному стані, універсальні струмовідводи, екологічно чиста розробка. Конструкція (корпус, кришка та газові сепаратори) та електрохімічний пакет (катоди, аноди, електролітоносії) вироблені з дешевих вітчизняних недефіцитних матеріалів. Розрахована відпускна ціна на джерело (при серійності випуску до 10000 од./рік) становить 0,7 - 1,5\$, що на 20-30% дешевше світових аналогів. Розробка може бути реалізована на підприємствах міністерств промислової політики, надзвичайних ситуацій, медичної промисловості та охорони здоров'я, міністерства транспорту та інших. Повітряно-металеві джерела струму різних модифікацій пройшли міжвідомчі випробування на підприємствах України, Росії та в далекому зарубіжжі: Італії, Англії та Китаї. з отриманням відповідних протоколів.

Справа видатного електрохіміка Оганеса Карапетовича Давтяна набула свого нового продовження в Україні у 2001 році. 22 січня 2002 року в інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (ІПМ) офіційно був продемонстрований високотемпературний паливний елемент (ВТПЕ), що й стало початком розгортання досліджень паливно-керамічних елементів в Україні на сучасному стані розвитку. Започатковано кілька дослідницьких проєктів, у тому числі й міжнародних, які базуються на природних можливостях України та інтелектуальних перевагах у отриманих результатах. Очолює роботу професор Васильєв О.Д. Починаючи з 2006 року інтенсивно проводяться роботи в цьому напрямку (сумісно з ІПМ ім. І.М. Францевича) і в ПНДІ ПЕ ОНУ ім. І.І. Мечникова [3-8].

#### *Постановка завдання*

Виготовлення та проведення фізико-хімічних досліджень цирконієвого електроліту, на його основі аноду та катоду і дослідження їх в твердооксидному паливному елементі (ТОПЕ).

#### *Результати та їх обговорення*

Самим стійким твердим електролітом в ТОПЕ є двооксид цирконію, легований 5-10 ат. % оксидами ітрію чи скандію або на основі трійних оксидів з рідкоземельними металами – церієм, гадолінієм, танталом. Двооксид цирконію одержували із збагаченої руди Вільногірського гірно-металургійного комбінату методом хімічного осадження [7].

Для досліджених ТОПЕ використовували тверді електроліти  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  (10YSZ),  $ZrO_2\text{-}Sc_2O_3$  (10ScSZ) та  $ZrO_2\text{-}Sc_2O_3\text{-}CeO_2$  (10Sc1CeSZ) з анодом –  $NiO\text{-}ZrO_2$  та катодом із перовскиту лантану, стронцію та марганцю.

Анод і катод, які в ТОПЕ поєднуються цирконієвим електролітом, мають бути електропровідними у відновлювальному і окислювальному середовищі, а також каталітично активними, щоб розкласти молекули палива (анод) та іонізувати кисень (катод). Електроліт при цьому повинен бути іонопровідним і негазионепроникливим.

Практика показує, що для довготривалого строку служби ТОПЕ необхідно використовувати аноди, які вміщують нікель, щоб в процесі робочого режиму проходило його відновлення в атмосфері водню: з першого циклу роботи ТОПЕ або в процесі виходу ТОПЕ на робочий режим проходить відновлення анодів, вміщуючих нікель.

Для формування паливного елемента, який використовується в твердотільних електрохімічних виробках, і складається з електродів (аноду та катоду) і твердооксидного електроліту (ТОЕ), а саме – анод/ТОЕ/катод, був відпрацьований анод –  $NiO\text{-}ZrO_2$ , який виготовляли трьома способами:  $Ni_2O_3 + \text{ТОЕ}$ ;  $Ni(NO_3)_2 + \text{ТОЕ}$ ;  $Ni(COOH)_2 + \text{ТОЕ}$ , де ТОЕ – оксид цирконію, легований оксидом ітрію або скандію в співвідношенні із сполуками нікелю 1:1 з послідовним спіканням при  $1000^\circ\text{C}$ .

Спочатку анод пресували у виді диску із суміші оксиду нікелю або його солей (62 в. %) і ТОЕ (38 в. %) за допомогою звязуючого стеарино-бутадієного латексу в етанолі [9], старанно перемішували, висушували та термооброблювали перед пресуванням, потім спікали, але анод не був міцним, тому ми перейшли на співвідношення сполук – 50 в. % на 50 в. %, а в якості звязуючого використовували розчин полівінілового спирту. Тиск пресування –  $5\text{-}7 \text{ т/см}^2$ . Після пресування проводили спікання зразків при температурі  $1000^\circ\text{C}$  на повітрі.

У якості катодних каталізаторів досліджені срібло, складні оксиди типу перовскитів [10]. Срібло, платина та паладій, які є високоактивними каталізаторами реакції іонізації кисню, мають недостатню стабільність по причині випаровування цих металів при високих температурах.

Синтез проводиться при високих температурах (800-1000 °С), що забезпечує достатньо високу активність та стабільність при роботі елемента. У ТОПЕ широко використовуються перовскити, методи виготовлення яких розроблені, продовжується їх вдосконалення, одним з напрямків якого є отримання нанорозмірних кристалів каталізаторів. Ми отримували катод на основі перовскиту  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

Синтез цього перовскиту проводився з суміші розчинів нітратів лантану, стронцію та марганцю, взятих у визначеному співвідношенні. В суміш розчинів додавали яблучну кислоту у молярному співвідношенні 3:2 ( для утворення комплексних сполук у вигляді гомогенної фази). Суміш висушується при перемішуванні та витримується при 300°C для розкладу органічної складової. Отриманий матеріал подрібнюють та витримують при 800°C (6 годин) та 900°C (6 годин) для формування перовскитної фази та для виявлення стабільності фази при 1200°C (1 годину) [11].

Одержані технічні характеристики ТОПЕ при температурі 800°C, подачі палива 0,25 л/годину и окислювача 1,5 л/хвилину. Щільність струму ПЕ при напрузі 0,7 В складає 250 мА/см<sup>2</sup>.

#### **Висновки**

Виконані дослідження по розробці цирконієвого електроліту, аноду, катоду, будові твердооксидного паливного елемента та проведені його іспити.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. *V. Baklan, M. Uminsky, I. Kolesnikova.* The State of Fuel Cells and Its Development in Ukraine. NATO ARV "Fuel Cell Technologies", Yune 06-10 2004, Kyiv, p. 89.

2. *V.Yu. Baklan, M.V. Uminsky, I.P. Kolesnikova /* The state of Fuel Cells and its development in Ukraine, in Fuel Cells Technologies State and Perspectives. NATO Science. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 22 Springer, Dodrecht, 2005, p. 181-186.

3. *V.Yu. Balkan, V.F. Khytrych, V.E. Polishuk, A.D. Vasilyev.* High temperature zirconia-ceramic fuel cells //Abstract XI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. - Zamose-Krasnobrod, Poland, - 2007-p. 2.

4. *Баклан В.Ю., Хитрим В.Ф., Васильев А.Д.* Твердооксидный топливный элемент // Сб. научн. т-р. VII Международной конференции "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики" под ред. Проф. Казаринова И.А. – Саратов: изд-во Сарат. Ун-та, 2008. - С. 28-29.

5. *Баклан В.Ю., Макордей Ф.В., Васильев А.Д.* Разработка высокотемпературных топливных элементов на Украине. Тезисы докладов V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 16-18 ноября 2009, С. 122-123.

6. *Васильев О.Д., Баклан В.Ю., Макордей Ф.В.* Керамічні паливні комірки. Український досвід.// Вісник ОНУ. – 2009. – Т.14, вип. 12, С.144-153.

7. *Макордей Ф.В., Баклан В.Ю., Колесникова І.П., Щадних КМ., Михайленко ВТ., Васильев О.Д.,* Спосіб виготовлення електроліту для высокотемпературного цирконієво-керамічного паливного елемента. Патент України UA № 46865 від 11.01.10.

8. Баклан В.Ю., Макордей Ф.В., Щадных Н.М., Васильев О.Д. Состояние разработок по твердооксидным топливным элементам на Украине. // Тез. докл. II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, Ивановской области. 21-25 июня 2010 С.90.

9. Wallin S.A. Структура электрода, используемого в твердотельных электрохимических устройствах. Пат. 5937264 США, МПК В 22F 7104. Заявлен 29.08.1997, опубликован 10.08.1999 НПК 419/2.

10. Christie G.M., Van Henvelu F.H., Van Berkel FPF. Development of cathode materials for low temperature SOFS // Riso Int. Symp. Mater. Sci. High-Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals Roskilde.-1996.-Т. 17.-Р. 205-211.

11. А.С. Лавриков, В.В. Севастьянов, С.В. Никитин, А.К. Иванов-Шуц. Синтез  $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,26}\text{MnO}_3$  с повышенной электропроводностью // Неорганические материалы, 2004, том 40, №5, С.1-5. \

Надійшла 30.08.2010

УДК 675+775.6

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ БІЛКОВІСНОЇ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

П.А. ГЛУБИШ, О.П. ТЕСЛЯ

Київський національний університет технологій та дизайну

І.Б. ТОВСТОЛІС

ЗАТ «ВОЗКО»

*Проведено аналіз науково технічної літератури по розробленню нових способів і технологій використання білковісної вторинної сировини. Розглянуто результати науково дослідної роботи КНУТД по створенню нових препаратів з білковісної вторинної сировини*

*Показано, що впровадження нових препаратів при виготовленні шкір за ліцензійними договорами дозволило на 20-30 % зменшити витрати дорогих і імпортичних препаратів і одержати фактичний економічний ефект в сумі 227 тис. грн. (III кв. 2008 – II кв. 2010 рр. )*

При виробництві натуральних шкір утворюється значна кількість недублених і дублених відходів (міздря, обрізь, хромова стружка, лобаші тощо).

У результаті аналізу науково-технічної та патентної літератури встановлено, що запропоновані численні способи використання різних відходів шкіряного виробництва для одержання різноманітних матеріалів і препаратів.

Систематизація і узагальнення практичного дослідження показує, що найбільше використовуються недублені відходи (міздря, лобаші, стружка сировинна) для виробництва желатину, білкової ковбасної оболонки, кормових добавок, малярного і міздрового клею [1].

За кордоном так і в Україні дублена обрізь і хромова стружка частково використовуються для виготовлення шкіркартону, міздру, а для виготовлення кормової добавки і міздрового клею [1].