

И. Е. Баранов, канд. физ.-мат. наук, начальник отдела, iv3000@mail.ru,
И. И. Николаев, ст. науч. сотр., hitcliff68@mail.ru,
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва,
М. А. Соловьев, аспирант, SolovyevMaxA@mpei.ru,
С. А. Григорьев, д-р техн. наук, проф., GrigoryevSA@mpei.ru,
Национальный исследовательский университет "МЭИ", г. Москва

Автоматизация и управление процессом формирования электрокаталитических слоев с использованием двумерного координатного распылителя*

Описаны разработанное автоматизированное устройство для формирования электрокаталитических слоев, применяемых в электрохимических системах, и вопросы отработки технологии напыления, позволяющей получить наилучшие параметры формируемых слоев. Общая схема автоматизированного устройства включает в себя систему автоматического позиционирования распылительной головки по двум координатам, приводимую в движение шаговыми двигателями и управляемую от персонального компьютера, ультразвуковой мини-диспергатор, распылительную головку, генераторы ультразвука для ультразвукового мини-диспергатора и ультразвуковой распылительной головки. Управление шаговыми двигателями осуществляется микропроцессорной системой, построенной на основе восьмизрядного однокристального микроконтроллера фирмы Atmel AT90S2313 и стандартных буферных микросхем. Ключевым исполнительным элементом устройства и процесса является разработанная распылительная головка с интегрированным ультразвуковым гомогенизатором, предотвращающим седиментацию каталитической композиции. Подробно описана разработанная и воспроизведенная общая цепь автоматизации для управления всеми электронными устройствами. Она отличается применением микропроцессора Attiny2313 для управления, наличием связи с персональным компьютером по интерфейсу RS-485, что позволяет не только включать/выключать диспергатор, но и непосредственно с персонального компьютера управлять его рабочей частотой. Предусмотрено как ручное управление контроллером шаговых двигателей через контрольные кнопки, так и управление от внешнего персонального компьютера, который имеет возможность управлять программой напыления пошагово. В этом случае вся последовательность шагов содержится в памяти персонального компьютера, она передается контроллеру шаговых двигателей поэтапно по мере выполнения программы. Выработаны алгоритмы перемещения распылительной головки, обеспечивающие наилучшую сушку каталитической композиции в процессе ее нанесения. Эффективность работы разработанного автоматизированного устройства показана путем сравнения с ручным нанесением специалистом по таким критериям, как скорость нанесения электрокаталитических слоев и их качество. Созданное устройство, алгоритмы его работы, программное обеспечение и научно-технический задел в целом могут использоваться для формирования различных покрытий как в электрохимических технологиях, так и в других областях.

Ключевые слова: автоматизированное устройство, управление процессом, каталитические чернила, распыление каталитической композиции, формирование электрокаталитического слоя, координатный стол, электрохимическая система, топливный элемент, электролизер воды, полимерная электролитическая мембрана

Введение

Одним из основных направлений развития современной энергетики является широкое внедрение электрохимических систем (топлив-

ных элементов, электролизеров воды и пр.) на основе полимерной электролитической мембраны (ПЭМ) в стационарных и мобильных областях применения [1], включая авиацию и робототехнику. Указанные системы характеризуются высокими значениями КПД, экологической чистотой, низкой инерционностью, высоким ресурсом, отсутствием механических деталей и другими преимуществами. Системы на основе ПЭМ компактны, могут быть сконструированы в различных геометрических

*Работа выполнена в рамках проекта "Модифицированные углеродные наноматериалы для электродов топливных элементов с твердым полимерным электролитом" при поддержке гранта НИУ "МЭИ" на реализацию программ научных исследований "Энергетика", "Электроника, радиотехника и ИТ" и "Технологии индустрии 4.0 для промышленности и робототехника" в 2020-2022 гг.

конфигурациях, малочувствительны к ударам, вибрации, радиации, могут использоваться в условиях вакуума и невесомости.

Основными элементами электрохимических систем данного типа, определяющими их характеристики, являются электрокаталитические слои [2, 3]. Структура электрокаталитических слоев, определяющая их производительность, в значительной степени зависит от методики их формирования. В данной статье описывается разработка автоматического устройства (двухкоординатного стола перемещений со специализированной распылительной головкой) для формирования каталитических слоев на газодиффузионных электродах, а также соответствующей системы управления. Назначение рассматриваемого технологического устройства и системы управления состоит не только в обеспечении равномерного распределения каталитической композиции на поверхности газодиффузионного электрода, но и в обеспечении оптимальных условий сушки данной композиции для формирования наиболее работоспособной структуры формируемого электрокаталитического слоя.

Современные подходы к обеспечению технологических требований к формированию электрокаталитических слоев

Технология формирования электрокаталитических слоев существенным образом влияет на производительность электрохимической системы, она определяет такие параметры каталитического слоя, как его толщину и пористость, площадь поверхности раздела между частицами катализатора и твердого электролита, протонную проводимость системы связанных частиц электролита и электронную проводимость частиц катализатора. Электрохимическая система на основе ПЭМ представляет собой фильтр-прессную конструкцию, состоящую, как правило, из нескольких десятков отдельных электрохимических ячеек, образующих батарею или модуль. При формировании электрокаталитических слоев для каждой из ячеек крайне важно обеспечить их идентичность, в противном случае ячейки будут иметь различные выходные характеристики, что может привести к их рассогласованной работе (вплоть до переплюсовки и выходу батареи из строя). Таким образом, формирование каталитических слоев необходимо проводить с использованием авто-

матизированного устройства, обеспечивающего высокую стабильность параметров напыления.

Метод формирования каталитического слоя должен обеспечивать достаточную пористость и как можно большую площадь активной поверхности катализатора, которую обеспечивает высокая дисперсность его частиц [4]. Кроме того, большую роль играет воспроизводимость характеристик каталитического слоя. На данный момент выделяют несколько методов формирования каталитических слоев, таких как распыление каталитических чернил воздушной струей, трафаретная печать и нанесение кистью [5–7].

Одним из наиболее распространенных в лабораторной практике способов создания каталитических слоев является воздушное распыление каталитических чернил на мембрану или газодиффузионные электроды [3, 8–11]. При воздушном распылении каталитические чернила подаются в сопло распылительной головки и распыляются до отдельных капель с помощью струи сжатого воздуха. Далее капли переносятся воздушной струей на поверхность мембраны или газодиффузионного электрода и остаются на ней. При полете от распылительной головки до подложки капли частично высыхают (за счет испарения растворителя), и концентрация иономера в них возрастает. На подложке под распылительной головкой при воздушном распылении образуется локальная область, в которой формируемый каталитический слой оказывается смоченным не успевшим испариться растворителем. В этой области иономер может перераспределяться по высоте слоя, диффундируя в жидкой фазе. При этом возможно повышенное содержание иономера в нижних слоях каталитического слоя, а также вынос части иономера внутрь подложки — газодиффузионного электрода, что снижает рабочие характеристики электрохимической системы [8, 9].

Метод трафаретной печати заключается в наложении на мембрану сетки или ткани определенной толщины и размазывании по ней густых чернил с помощью шпателя или ракеля [6]. Такой метод достаточно прост, но требует добавки в каталитические чернила загустителя, для удаления которого необходим дополнительный этап, и не подходит для нанесения каталитических слоев на газодиффузионные электроды с открытыми порами, так как часть каталитических чернил будет проникать в поры, что приведет к уменьшению активной массы катализатора и блокировке пор. Кроме того, исследования по-

казывают, что характеристики мембранно-электродных блоков (МЭБ), каталитические слои которых сформированы с использованием метода трафаретной печати, уступают характеристикам МЭБ, слои которых изготовлены с использованием метода напыления [12]. Как и метод трафаретной печати, метод нанесения кистью является достаточным простым, но оба этих метода не могут обеспечить необходимые параметры электрокаталитических слоев. Это связано с тем, что процесс сушки каталитических чернил занимает значительное время, в течение которого происходит агломерация частиц катализатора, вследствие чего уменьшается площадь его активной поверхности [12, 13].

В рамках наиболее широко применяемой технологии электрокаталитический слой формируется распылением (как правило, многократным) жидкой каталитической композиции ("каталитических чернил") на поверхность листового волокнистого углеродного материала (бумаги или ткани) или ПЭМ с одновременным или последующим высушиванием поверхности подложки [14]. Жидкая каталитическая композиция представляет собой суспензию твердого дисперсного катализатора (например, наночастиц платины на углеродном носителе с характерным размером частиц 30...40 нм) в спиртовом растворе (изопропиловый или этиловый спирт или их водные растворы). Кроме того, в состав каталитических чернил добавляется иономер (раствор ПЭМ), обеспечивающий адгезию слоя к подложке, связность его компонентов и протонную проводимость. Количество иономера составляет, как правило, 5...15 % от массы катализатора, а количество катализатора и иономера — несколько процентов от массы спирта-растворителя.

При высыхании раствора каталитических чернил (т. е. при испарении растворителя) молекулы иономера образуют пленки определенной структуры [15] на поверхности частиц катализатора. Данные пленки иономера должны находиться в хорошем контакте между собой, чтобы слой проводил ионный ток [16].

Как показывает эмпирическая практика, наиболее эффективную работу демонстрируют электрокаталитические слои, при формировании которых напыление каталитической композиции ("чернил") осуществляется с ее малым удельным расходом (выраженным в г/см² поверхности подложки) и сопровождается ее быстрой сушкой, при которой растворитель минимально смачивает ранее нанесенный

слой. Для выполнения этого условия необходима минимизация расхода чернил при напылении и разумное увеличение времени процесса распыления, а также достаточно быстрое перемещение распылительной головки.

Размер локальной области каталитического слоя, смоченной растворителем, определяется расходом каталитических чернил на единицу поверхности подложки и, соответственно, скоростью перемещения распылительной головки. Экспериментально наблюдается связь между параметрами распыления и рабочими характеристиками каталитического слоя [9].

Рассмотрим основные подходы, реализованные в разработанном устройстве — двухкоординатном столе перемещений со специализированной распылительной головкой, позволяющие обеспечить выполнение требований к нанесению каталитической композиции и ее быстрой сушке.

Для поддержания оптимальной температуры подложки был применен подогреваемый столик. Экспериментально установлено, что для обеспечения оптимальной сушки распыляемых на нее каталитических чернил подложка должна была нагрета до 45...55 °С [8]. Более высокий нагрев приводил к воспламенению растворителя наночастицами платинового катализатора. В разработанном нами устройстве была предусмотрена возможность регулировки высоты столика для обеспечения оптимального расстояния до распылительной головки. Положение же самой головки не регулировалось по высоте в целях экономии ее массы.

Система управления перемещением распылительной головки имела возможность задать любую выбранную траекторию движения. После экспериментальной оптимизации был выбран следующий маршрут движения головки: распыление проводилось полосами, которые расположены рядом. Ширина полосы определялась углом распыления и расстоянием до подложки. Значения этих параметров подбирались экспериментально. Соседние полосы в оптимальном режиме касались друг друга или перекрывались на 1...2 мм. Головка двигалась прямолинейно по одной оси, затем возвращалась на исходную позицию без распыления. Затем выполнялся сдвиг головки по другой оси и напыление соседней полосы. Пройдя всю поверхность прямоугольной напыляемой области, головка возвращалась в точку начала напыления первой полосы. Далее следовала заданная задержка для дополнительной сушки

и затем формировался следующий слой. Нанесение чернил осуществлялось со сдвигом на половину полосы по отношению к предыдущему слою, и центральная ось полос формирования этого слоя располагалась между полосами формирования предыдущего.

В конце каждой полосы распыление каталитической композиции прекращалось закрытием электроклапана жидкостного канала на сопле головки. Поскольку закрытие клапана происходило не мгновенно, имела место некоторая временная задержка от момента выхода головки на конец полосы. Время задержки подбиралось опытным путем в процессе отработки режима напыления. Необходимо упомянуть, что формируемые полосы были хорошо видны в процессе опытного напыления на лист белой бумаги.

Каталитическую композицию (чернила) заранее приготавливали вне установки напыления, гомогенизируя ультразвуковой обработкой каталитический нанопорошок в жидкости с помощью отдельного ультразвукового диспергатора [17]. Эта процедура позволяет получить равномерную суспензию и расход твердой и жидкой фракций, одинаковый во время всего процесса напыления. Но при достаточно долгом нахождении каталитических чернил в резервуаре напылительной установки (свыше 10 мин) возможна коагуляция частиц суспензии и выпадение осадка, что может изменить однородность распыляемой струи чернил. Для предотвращения этого нежелательного явления резервуар для каталитических чернил был оборудован встроенным ультразвуковым мини-диспергатором (описанным ниже). Данное устройство работает во время напыления, предотвращая коагуляцию суспензии каталитических чернил.

Конструктивные особенности автоматизированного устройства для формирования электрокаталитических слоев

Для экспериментальной отработки различных режимов распыления был разработан экспериментальный стенд (устройство для формирования каталитических слоев), в состав которого входила автоматизированная система обеспечения перемещений распылительной головки. Общая схема этого автоматизированного устройства включает в себя:

1) систему автоматического позиционирования распылительной головки по двум коор-

динатам, управляемую от персонального компьютера;

2) ультразвуковой мини-диспергатор;

3) распылительную головку;

4) генераторы ультразвука для ультразвукового мини-диспергатора и ультразвуковой распылительной головки;

5) электронную схему управления всем устройством напыления на микроконтроллере;

6) программное обеспечение для персонального компьютера, управляющего процессом напыления.

Устройство автоматизированного напыления состоит из системы обеспечения перемещений и распылительной головки. Система автоматического двухкоординатного перемещения распыляющей головки изображена на рис. 1 и включает в себя емкость для каталитических чернил (1), соленоидный клапан (2), штуцер для подачи воздуха (3), распылительное сопло (4), шаговые двигатели (5), подогреваемый вакуумный столик с подложкой, на которой формируется каталитический слой (6), и встроенный мини-диспергатор (7).

Данная система обеспечения перемещений может служить платформой для экспериментальной отработки компонентов системы нанесения каталитических композиций (распылительных головок, подложек, систем сушки и т. п.).

Система обеспечения перемещений представляет собой двухкоординатный столик, по осям X и Y которого двигается автоматическая каретка, на которой закрепляется распылительная головка. Система обеспечения перемещений построена на шаговых двигателях, которые соединены с механизмом перемещений и позволяют передвигать распылительную головку по двум осям. Каретка закреплена на платформе, вдоль которой она перемещается по оси Y с помощью про-

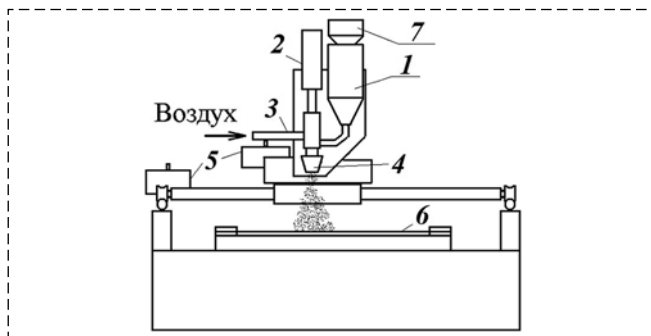


Рис. 1. Схема устройства для нанесения каталитических композиций

Fig. 1. Scheme of the device for application of catalytic compositions

филированной ременной передачи, соединенной с шаговым двигателем 5 (рис. 1). Платформа каретки сама, в свою очередь, перемещается по двум направляющим, закрепленным на внешних сторонах координатного столика — вдоль оси X. Платформа также приводится в движение вторым шаговым двигателем 5 с помощью профилированной ременной передачи.

Схема ультразвуковой головки встроенного диспергатора показана на рис. 2. Данная головка представляет собой ряд колец из пьезоэлектрического материала (1), зажатых между резонаторным стержнем (2) и "телом отдачи" (3). Нижний конец резонаторного стержня погружен в бачок распылительной головки с каталитической композицией. Ультразвуковые колебания, таким образом, вводятся в каталитическую композицию и препятствуют ее седиментации в процессе ожидания распыления. Напряжение ультразвуковой частоты 1...2 кВ с блока питания подается на ультразвуковую головку, где оно преобразовывается в акустические колебания стержня.

Испытания разработанного мини-диспергатора показали, что мощность, передаваемая им в ультразвуковые колебания жидкости и оцененная по нагреву модельного раствора изопропанола, составляет 10...50 Вт. Данная мощность сопоставима с мощностью, потребляемой при обработке каталитической суспензии в процессе ее приготовления, и достаточна для эффективного поддержания каталитической композиции в виде суспензии и предотвращения ее седиментации.

Внешний вид первого варианта устройства нанесения каталитических композиций, используемого в начальных экспериментах, показан на фотографии, приведенной на рис. 3.

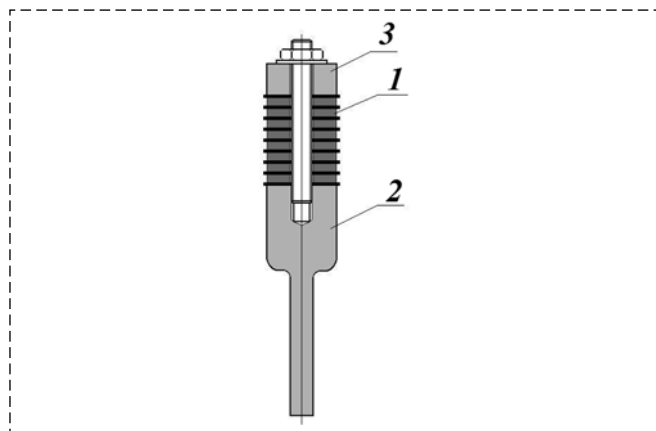


Рис. 2. Схема ультразвуковой пьезоэлектрической головки встроенного диспергатора

Fig. 2. Scheme of the ultrasonic piezoelectric head of the built-in disperser

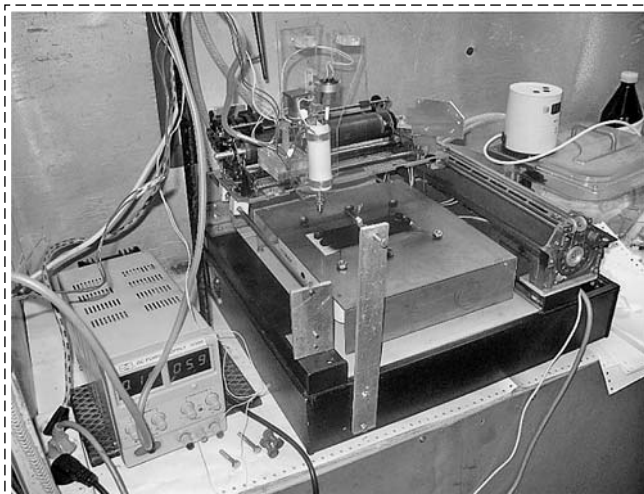


Рис. 3. Фотография прототипа устройства для формирования каталитических слоев

Fig. 3. Photo of a prototype device for the formation of catalytic layers

Разработанное устройство нанесения каталитических композиций может работать с головками различных типов. В экспериментах по сравнению качества каталитических слоев, нанесенных ручным и машинным способами, использовалась головка с воздушным распылением, близкая по конструкции к ручному аэрографу. Воздушная распылительная головка снабжена емкостью для каталитических чернил, откуда они поступают в распылительное сопло, где происходит процесс смешения жидкости и воздушного потока, в результате чего происходит разделение жидкости на отдельные капли и образование направленной воздушно-капельной струи.

Расход воздуха и жидкости в распылительной головке регулируется. Расход жидкости регулируется системой управления посредством открытия и закрытия соленоидного клапана. Подача жидкости происходит непосредственно перед началом напыления заданного участка. Скорость перемещения, расход воздуха и каталитических чернил были оптимизированы в процессе экспериментов, направленных на разработку технологии нанесения каталитических композиций с учетом типа катализатора и его количества, наносимого на единицу поверхности.

Электронные компоненты для управления устройством

При разработке установки напыления каталитических композиций была применена концепция управления всеми электронными

устройствами, связанными в общую цепь автоматизации. В первую очередь, это электронный привод устройства напыления, управляющий шаговыми двигателями, и электронная схема управления пьезоэлектрической распылительной головкой. В основе этой схемы лежит единый цифровой промышленный интерфейс связи RS-485, который заменил ранее используемый интерфейс RS-232.

Прежний интерфейс был мало удобен для управления комплексом автоматического напыления от одного компьютера, так как позволял управлять одновременно только одним устройством, а именно только электронным приводом шаговых двигателей. Привод же ультразвукового диспергатора был ручным — с ручным заданием частоты ультразвуковой генерации от обычных переменных резисторов. Новый интерфейс RS-485 позволяет через одну витую пару проводов (стандарта 120 Ом волнового сопротивления) управлять многими устройствами одновременно. Схема управления по этому интерфейсу изображена на рис. 4.

Поскольку на персональном компьютере отсутствует порт интерфейса RS-485, то для управления устройствами необходимо было использовать конвертер интерфейсов RS-232/RS-485. Данный конвертер был изготовлен по стандартной схеме с применением микросхем MAX202 и MAX487, произведенных Maxim Integrated Products [18].

Управление шаговыми двигателями осуществлялось микропроцессорной системой, построенной на основе 8-разрядного однокристалльного микроконтроллера фирмы Atmel AT90S2313 и стандартных буферных микросхем, содержащих транзисторные наборы с открытыми коллекторами, обеспечивающих подачу необходимого тока (до 2 А) в обмотки шаговых двигателей. Микроконтроллер содержал набор подпрограмм, обеспечивающих полное автоматическое управление шаговыми двигателями, включая необходимые процедуры разгона и остановки (позволяющие не допустить пропуска шагов). Оба шаговых двигателя управлялись независимо друг от друга, что обеспечива-

ло необходимую гибкость в управлении перемещением распылительной головки. Кроме того, микроконтроллер мог обеспечить различную длительность одного шага шагового двигателя, что необходимо для согласования приводов шагового двигателя с инерционными распылительными головками различной массы.

Предусматривалось как ручное управление контроллером шаговых двигателей через контрольные кнопки, с помощью которых можно выбрать и запустить заранее отлаженные стандартные программы напыления, заложенные в программную Flash-память однокристалльного микроконтроллера, так и управление от внешнего персонального компьютера, подключенного к контроллеру управления шаговым двигателем по интерфейсу RS-485 через микросхему преобразователя уровней электрических сигналов MAX487. Персональный компьютер имел возможность управлять программой напыления пошагово — в этом случае вся последовательность шагов содержится в памяти персонального компьютера и последовательно по интерфейсу RS-485 передается контроллеру шаговых двигателей по мере выполнения предыдущего шага. (Шаг программы определяется числом шагов, которое должен сделать один из двух шаговых двигателей в определенном направлении за один цикл распыления.) Во втором варианте программа напыления пошагово по интерфейсу RS-485 загружалась в буфер памяти данных микроконтроллера, а затем давалась команда на выполнение программы из этого буфера. В то время как шаговые двигатели отработывали программу из загруженного буфера, подгружалась следующая часть программы от персонального компьютера в освобожденную часть буфера. Таким образом, удавалось обеспечить гибкость и быстроту управления, минимальное число сигналов управления от персонального компьютера. Для наиболее простых программ управления (с коротким программным буфером последовательности шагов) вообще не требовалось циклической перезагрузки буфера, и, будучи запущенной, программа выполнялась до конца, не требуя взаимодействия с персональным компьютером.

Общая электронная схема управления всем устройством напыления представлена на рис. 5 и состоит из:

— центрального однокристалльного микроконтроллера типа

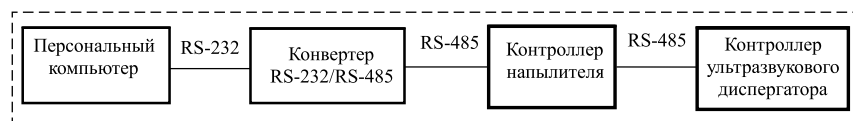


Рис. 4. Схема линий управления устройствами от персонального компьютера по интерфейсу RS-485

Fig. 4. Scheme of device control lines from a personal computer via RS-485 interface

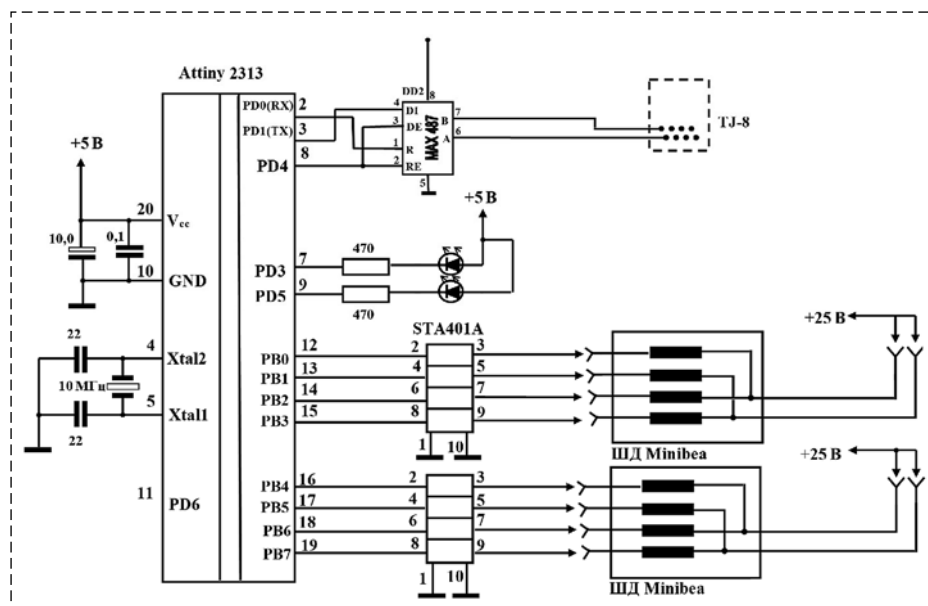


Рис. 5. Принципиальная электронная схема управления устройством напыления
Fig. 5. Basic electronic control circuit of the sputtering device

Attiny 2313 (8-битового AVR микроконтроллера Atmel Corporation);

- блока управления обмотками шаговых двигателей;
- блока связи с персональным компьютером по интерфейсу RS-485 (микросхема MAX487);
- общего блока постоянного питания на напряжении 25 В для шаговых двигателей и 12 В для микросхем.

В качестве разъемов для интерфейса связи RS-485 был применен стандартный интернет-разъем TJ-8. В качестве кабеля для передачи сигналов использовался стандартный интернет-кабель с четырьмя витыми парами, причем на плате контроллера распылительного устройства были размещены два таких разъема, подключенных друг к другу параллельно для того, чтобы можно было осуществлять сквозную связь с другими устройствами.

Однокристалльный микроконтроллер Attiny 2313 управлял работой всей схемы с помощью прошитой в его Flash-памяти программы. Порт В микроконтроллера (8 выводов) был соединен с блоком управления шаговыми двигателями двумя мощными токовыми драйверами-микросхемами STA401A, специально предназначенными для переключения обмоток шаговых двигателей. Для управления каждым двигателем использовались независимо четыре бита (одна тетрада порта). На эти четыре вывода микроконтроллером подавались циклически сдвинутые цифровые комбинации

вида 0011-1001-1100-0110, которые и переключали четыре линии драйвера управления ST401A, замыкая попеременно соответствующие обмотки двигателей на землю и, тем самым, пропуская ток через них. При смене циклической комбинации в четырех битах порта В двигатель передвигал ротор на один шаг. Время одного шага программно варьируется от 2,5 мс и выше.

Блок связи с персональным компьютером был выполнен на специализированной микросхеме. Через два вывода порта D — PD0, PD1 — микроконтроллер связан с микросхемой MAX487, которая представляет собой преобразова-

тель уровней напряжения TTL, поступающих от микроконтроллера, в уровень сигналов последовательного интерфейса внешней связи RS-485, через который персональный компьютер посылает сигналы управления на микроконтроллер.

Микроконтроллер Attiny 2313 также посылает через выводы PD5 и PD6 порта D сигналы включения—выключения на генератор ультразвука и на клапан распылительной головки. Кроме того, к выводам PD3 и PD4 были подсоединены светодиоды, загорающиеся в момент включения соответствующего шагового двигателя.

Ультразвуковой мини-диспергатор

Для предотвращения седиментации каталитической композиции в процессе ожидания ее нанесения в емкость с ней был помещен колебательный стержень встроенного ультразвукового генератора (см. рис. 2, 3). Разработанный генератор ультразвука для встроенного ультразвукового мини-диспергатора управлялся от общей схемы управления. Она отличалась применением микропроцессора Attiny2313 для управления, наличием связи с персональным компьютером по интерфейсу RS-485, что позволяло не только включать/выключать диспергатор, но и непосредственно с персонального компьютера управлять его рабочей частотой. Это осуществлялось подачей специальной команды от персонального компьютера с кодом частоты, которую через

микросхему МАХ487 принимает микроконтроллер Attiny 2313. Внутри этого микроконтроллера программно реализован генератор ультразвуковой частоты в диапазоне 20 кГц, который подает два сигнала в виде смещенных на 180° меандр на специализированную микросхему-драйвер мощных полевых транзисторов IR2112.

Силовая схема встроенного ультразвукового мини-диспергатора была основана на мощных МОП-транзисторах с индуцируемым каналом *n*-типа, пушпульно подключенных к трансформатору на основе ферритового сердечника марки 2000НМ. Вторичная обмотка трансформатора подключалась непосредственно к ультразвуковой головке распылителя или диспергатора.

Схема управления затворами мощных транзисторов была построена на специализированной микросхеме-драйвере IR 2153 с нижним и верхним ключами (выводы Н0 и L0), управляемыми внутренним генератором. Рабочая частота генератора определялась внешними навесными элементами — переменным резистором *R* и конденсатором *C* — и обычно составляла около 20 кГц. При работе ультразвуковой головки она обычно функционирует в режиме механического резонанса, и более точно частота подбирается установкой резистора *R*, при этом подбирается максимальная амплитуда колебаний. Вместо резистора *R* могут применяться два переменных резистора — для грубой и точной подстройки частоты. На вход 3 микросхемы-драйвера мощных транзисторов подавался сигнал включения—выключения, обеспечиваемый замыканием мало-мощного полевого транзистора на землю, при подаче на его затвор управляющего сигнала.

Оценка эффективности работы автоматизированного устройства для нанесения каталитических композиций

Для сравнительной оценки качества электрокаталитических слоев, формируемых с использованием разработанной установки и методом ручного распыления, были изготовлены и испытаны мембранно-электродные блоки. Основным показателем работы мембранно-электродного блока является его вольт-амперная характеристика, показывающая зависимость напряжения элемента (*U*) от плотности тока (*i*). Типичные вольт-амперные характеристики полученных таким образом мембранно-электродных блоков показаны на рис. 6. Ручным спо-

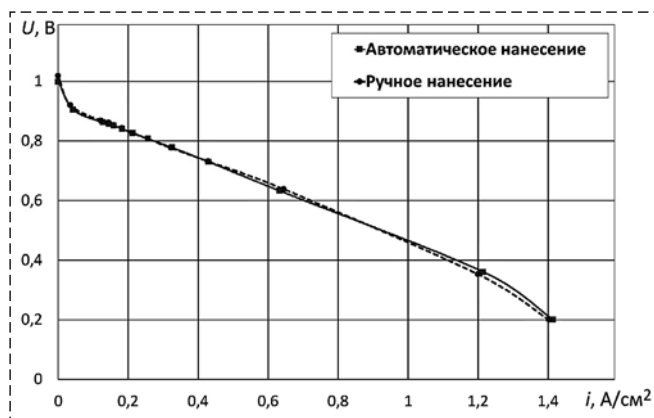


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики топливного элемента
Fig. 6. Polarization curves of fuel cell

собом напыление проводил инженер-технолог с большим опытом такой работы, время напыления составляло не менее 30 мин на один электрод. При автоматическом способе каталитический слой был сформирован на обоих электродах за 7 мин. Из рис. 6 можно видеть, что автоматический метод обеспечивает изготовление каталитических слоев такого же качества, как и в случае их формирования вручную наиболее опытным работником. При этом автоматический метод обеспечивает воспроизводимость результатов и равенство электрохимических характеристик большого числа каталитических слоев, что требуется для работы батарей топливных элементов, состоящих из большого числа мембранно-электродных блоков.

Были изготовлены, испытаны и впоследствии использовались для формирования электрокаталитических слоев несколько вариантов автоматического устройства. Первоначально было создано устройство на основе шаговых двигателей Minibea (Япония) с передачей усилия на каретку с помощью зубчатой ременной передачи и использованием трубчатых направляющих с каретками от потенциостата. В последующем использовали устройства на основе комплекта линейных подшипников (шариковые винтовые передачи южнокорейской фирмы SBC Linear Co., Ltd. (Корея) [19]) и интегрированные сервоприводы с шаговыми двигателями (фирмы ООО "Сервотехника" [20]).

Заключение

Разработаны автоматизированное устройство, схема и алгоритм управления процессом его работы и программное обеспечение для

распыления каталитической композиции в целях формирования электрокаталитических слоев низкотемпературных электрохимических систем (топливных элементов, электролизеров воды и пр.) на основе ПЭМ. Показано, что формируемые электрокаталитические слои по своей производительности не уступают таковым, полученным ручным распылением.

Созданное устройство, алгоритмы его работы, программное обеспечение и научно-технический задел в целом могут использоваться для формирования различных покрытий как в электрохимических технологиях, так и в других областях.

Список литературы

1. Doucet G., Etiévant C., Puyenchet C., Grigoriev S., Millet P. Hydrogen-based PEM auxiliary power unit // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, N. 11. P. 4983–4989.
2. Baranov I. E., Grigoriev S. A., Ylitalo D., Fateev V. N., Nikolaev I. I. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31, N. 2. P. 203–210.
3. Grigoriev S. A., Kalinnikov A. A. Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals in electrocatalytic layers // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N. 3. P. 1590–1597.
4. Baik S. M., Kim J., Han J., Kwon Y. Performance improvement in direct formic acid fuel cells (DFAFCs) using metal catalyst prepared by dual mode spraying // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, N. 19. P. 12583–12590.
5. Wang W., Chen S., Li J., Wang W. Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, N. 13. P. 4649–4658.
6. Talukdar K., Ripan M. A., Jahnke T., Gazdzicki P., Morawietz T., Friedrich K. A. Experimental and numerical study on catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell prepared with diverse drying methods // *Journal of Power Sources*. 2020. Vol. 461. P. 228169.
7. Arenas L. F., Hadjigeorgiou G., Jones S., Van Dijk N., Hodgson D., Cruden A., de León C. P. Effect of airbrush type on sprayed platinum and platinum-cobalt catalyst inks: Benchmark-

ing as PEMFC and performance in an electrochemical hydrogen pump // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, N. 51. P. 27392–27403.

8. Shi Y., Lu Z., Guo L., Yan C. Fabrication of membrane electrode assemblies by direct spray catalyst on water swollen Nafion membrane for PEM water electrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N. 42. P. 26183–26191.
9. Huang T. H., Shen H. L., Jao T. C., Weng F. B., Su A. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, N. 18. P. 13872–13879.
10. Grigoriev S. A., Fateev V. N., Pushkarev A. S., Pushkareva I. V., Ivanova N. A., Kalinichenko V. N., Wei X. Reduced graphene oxide and its modifications as catalyst supports and catalyst layer modifiers for PEMFC // *Materials*. 2018. Vol. 11, N. 8. P. 1405.
11. Fedotov A. A., Grigoriev S. A., Millet P., Fateev V. N. Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, N. 20. P. 8568–8574.
12. Lee E., Kim D. H., Pak C. Effects of cathode catalyst layer fabrication parameters on the performance of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 510. P. 145461.
13. Shahgaldi S., Zhao J., Alaefour I., Li X. Investigation of catalytic vs reactant transport effect of catalyst layers on proton exchange membrane fuel cell performance // *Fuel*. 2017. Vol. 208. P. 321–328.
14. Guo Y., Pan F., Chen W., Ding Z., Yang D., Li B., Ming P., Zhang C. The controllable design of catalyst inks to enhance PEMFC performance: A review // *Electrochemical Energy Reviews*. 2021. Vol. 4, N. 1. P. 67–100.
15. Uchida M., Aoyama Y., Eda N., Ohta A. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells // *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. Vol. 142, N. 12. P. 4143.
16. Kumano N., Kudo K., Suda A., Akimoto Y., Ishii M., Nakamura H. Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers // *Journal of Power Sources*. 2019. Vol. 419. P. 219–228.
17. Wang M., Park J. H., Kabir S., Neyerlin K. C., Kariuki N. N., Lv H., Vojislav R. S., Deborah J. M., Ulsh M., Mauger S. A. Impact of catalyst ink dispersing methodology on fuel cell performance using in-situ X-ray scattering // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. Vol. 2, N. 9. P. 6417–6427.
18. Петров М. Аналоговые и аналогово-цифровые микросхемы MAXIM // *Компоненты и технологии*. 2001. № 3 (12). С. 22–27.
19. URL: <https://www.sbcllinear.co.kr/en/>
20. URL: <https://www.servotechnica.ru>

Automation and Control of the Electrocatalytic Layers Formation Using a Two-Dimensional Coordinate Spraying Machine

I. E. Baranov, iv3000@mail.ru, I. I. Nikolaev, hitcliff68@mail.ru,

National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russian Federation,

M. A. Soloviev, SolovyevMaxA@mpei.ru, S. A. Grigoriev, GrigoryevSA@mpei.ru,

National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation

Corresponding author: Grigoriev Sergey A., Dr. Tech. Sci., Professor, National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250, Russian Federation, e-mail: GrigoryevSA@mpei.ru

Accepted on January 20, 2022

Abstract

The paper describes the developed automated device for the formation of electrocatalytic layers used in electrochemical systems, and the issues of development of the sputtering technology, which allows to obtain the best parameters of the formed

active layers. The general scheme of the automated device includes a system of automatic positioning of the spraying head according to two coordinates, driven by stepper motors controlled by a personal computer, an ultrasonic mini-disperser, a spraying head, ultrasonic generators for the ultrasonic mini-disperser, and the ultrasonic spraying head. Stepper motors were controlled by microprocessor system based on 8-bit Atmel AT90S2313 single-chip microcontroller and standard buffer microcircuits. The key actuating element of the device and the process is the developed atomizing head with an integrated ultrasonic homogenizer that prevents sedimentation of the catalytic composition. The overall automation circuit designed and reproduced to control all electronic devices was described in detail. It differed by application of Attiny2313 microprocessor for the control, availability of communication with personal computer via RS-485 interface that allowed not only to switch the disperser on/off, but also to control its working frequency directly from the personal computer. It was envisaged both manual control of stepper motor controller via control buttons and control from external personal computer, which had the opportunity to control spraying program step by step. In this case all the sequence of steps is contained in the personal computer memory, it is transmitted to the stepper motor controller step-by-step as the program is being executed. Algorithms for moving the spraying head that provide the best drying of catalytic composition in the process of its application have been developed. The effectiveness of the developed automated device has been shown by comparing it with manual application by a specialist according to such criteria as the rate of application of electrocatalytic layers and their quality. The created device, algorithms of its operation, software and scientific and technological advance, in general, can be used for the formation of various coatings both in electrochemical technologies and in other fields.

Keywords: automated device, process control, catalytic inks, spraying of a catalytic composition, electrocatalytic layer formation, coordinate table, electrochemical system, fuel cell, water electrolyser, polymer electrolyte membrane

Acknowledgement: This work has been performed within the framework of the project "Modified carbon nanomaterials for electrodes of fuel cells with solid polymer electrolyte", with the support of a grant from the National Research University "Moscow Power Engineering Institute" for the implementation of scientific research programs "Energy", "Electronics, Radio Engineering and IT", and "Industry 4.0 Technologies for Industry and Robotics in 2020–2022".

For citation:

Baranov I. E., Nikolaev I. I., Soloviev M. A., Grigoriev S. A. Automation and Control of the Electrocatalytic Layers Formation Using a Two-Dimensional Coordinate Spraying Machine, *Mekhatronika, Avtomatizatsiya, Upravlenie*, 2022, vol. 23, no. 5, pp. 246–155.

DOI: 10.17587/mau.23.246-255

References

1. Doucet G., Etiévant C., Puyenchet C., Grigoriev S., Millet P. Hydrogen-based PEM auxiliary power unit, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 11, pp. 4983–4989.
2. Baranov I. E., Grigoriev S. A., Ylitalo D., Fateev V. N., Nikolaev I. I. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, no. 2, pp. 203–210.
3. Grigoriev S. A., Kalinnikov A. A. Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals in electrocatalytic layers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 3, pp. 1590–1597.
4. Baik S. M., Kim J., Han J., Kwon Y. Performance improvement in direct formic acid fuel cells (DFAFCs) using metal catalyst prepared by dual mode spraying, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 19, pp. 12583–12590.
5. Wang W., Chen S., Li J., Wang W. Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 13, pp. 4649–4658.
6. Talukdar K., Ripan M. A., Jahnke T., Gazdzicki P., Morawietz T., Friedrich K. A. Experimental and numerical study on catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell prepared with diverse drying methods, *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 461, pp. 228169.
7. Arenas L. F., Hadjigeorgiou G., Jones S., Van Dijk N., Hodgson D., Cruden A., de León C. P. Effect of airbrush type on sprayed platinum and platinum-cobalt catalyst inks: Benchmarking as PEMFC and performance in an electrochemical hydrogen pump, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 51, pp. 27392–27403.
8. Shi Y., Lu Z., Guo L., Yan C. Fabrication of membrane electrode assemblies by direct spray catalyst on water swollen Nafion membrane for PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 42, pp. 26183–26191.
9. Huang T. H., Shen H. L., Jao T. C., Weng F. B., Su A. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 18, pp. 13872–13879.
10. Grigoriev S. A., Fateev V. N., Pushkarev A. S., Pushkareva I. V., Ivanova N. A., Kalinichenko V. N., Wei X. Reduced graphene oxide and its modifications as catalyst supports and catalyst layer modifiers for PEMFC, *Materials*, 2018, vol. 11, no. 8, p. 1405.
11. Fedotov A. A., Grigoriev S. A., Millet P., Fateev V. N. Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no. 20, pp. 8568–8574.
12. Lee E., Kim D. H., Pak C. Effects of cathode catalyst layer fabrication parameters on the performance of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Applied Surface Science*, 2020, vol. 510, pp. 145461.
13. Shahgaldi S., Zhao J., Alaefour I., Li X. Investigation of catalytic vs reactant transport effect of catalyst layers on proton exchange membrane fuel cell performance, *Fuel*, 2017, vol. 208, pp. 321–328.
14. Guo Y., Pan F., Chen W., Ding Z., Yang D., Li B., Ming P., Zhang C. The controllable design of catalyst inks to enhance PEMFC performance: A review, *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 67–100.
15. Uchida M., Aoyama Y., Eda N., Ohta A. Investigation of the micro-structure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, vol. 142, no. 12, pp. 4143.
16. Kumano N., Kudo K., Suda A., Akimoto Y., Ishii M., Nakamura H. Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers, *Journal of Power Sources*, 2019, vol. 419, pp. 219–228.
17. Wang M., Park J. H., Kabir S., Neyerlin K. C., Kariuki N. N., Lv H., Vojislav R. S., Deborah J. M., Ulsh M., Mauger S. A. Impact of catalyst ink dispersing methodology on fuel cell performance using in-situ X-ray scattering, *ACS Applied Energy Materials*, 2019, vol. 2, no. 9, pp. 6417–6427.
18. Petrov M. MAXIM analog and analog-digital microcircuits, *Komponenty i tekhnologii*, 2001, no. 3 (12), pp. 22–27 (in Russian).
19. Available at: <https://www.sbcllinear.co.kr/en/>
20. Available at: <https://www.servotechnica.ru>