

УДК 66.087

СРОК СЛУЖБЫ БАТАРЕИ ЩЕЛОЧНЫХ МАТРИЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. Г. Большаков, Д. Г. Кондратьев, В. И. Матрёнин, **А. Т. Овчинников**,
Б. С. Поспелов ✉, А. В. Потанин

ООО «Завод электрохимических преобразователей»
624131, Россия, Новоуральск, Свердловская обл., ул. Дзержинского, 2

✉ E-mail: zep@novozep.ru

Поступила в редакцию 18.11.15 г.

Отмечены причины, которые приводят к снижению характеристик щелочных матричных электрохимических генераторов (ЭХГ) электрического тока на водородно-кислородных топливных элементах и тем самым ограничивают срок службы батареи топливных элементов. Показано, что хранение ЭХГ, законсервированных специальной газовой смесью, в течение почти 20 лет не приводит к заметному изменению их характеристик.

Ключевые слова: топливный элемент, батарея топливных элементов, щёлочь, водород, кислород, хранение.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-175-179

CYCLE LIFE OF ALKALINE MATRIX FUEL CELL STACK

K. G. Bolshakov, D. G. Kondratev, V. I. Matrenin, **A. T. Ovchinnikov**,
B. S. Pospelov ✉, A. V. Potanin

JSC Plant of Electrochemical Converters
2, Dzerzhinsky str., Novouralsk, Sverdlovsk Region, 624131, Russia

✉ E-mail: zep@novozep.ru

Received 18.11.15

The reasons, that lead to the performance loss of alkaline matrix electrochemical generator (ECG) based on hydrox cell and therefore reduce the fuel cell stack cycle life, are highlighted in this article. It is shown that storage of ECG, preserved with a special gas mixture within up to 20 years, doesn't lead to noticeable characteristic fluctuation.

Key words: fuel cell, fuel cell battery, alkali, hydrogen, oxygen, storage.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-175-179

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос срока службы батареи топливных элементов (ТЭ) целесообразно рассматривать в нескольких аспектах. Прежде всего с точки зрения снижения характеристик в процессе функционирования, поскольку это определяет основные потребительские свойства источника электрического тока, а затем и с точки зрения возможности хранения изделия в бестоковом состоянии. Рассмотрению этих вопросов и посвящена настоящая статья.

Причины снижения электрохимических характеристик щелочных матричных топливных элементов

Вопросы ухудшения в процессе эксплуатации характеристик как отдельных ТЭ, так и ТЭ в составе батареи подробно рассмотрены в работах [1, 2]. Здесь же для полноты изложения отметим только итоговые результаты.

Во-первых, по мере эксплуатации во всех топливных элементах идут процессы, приводящие к по-

степенному ухудшению вольт-амперной характеристики (ВАХ) каждого из них и батареи в целом. Основными процессами, приводящими к ухудшению ВАХ, являются:

- переход гидроксида калия в карбонат, силикат и фторид калия, сопровождающийся уменьшением проводимости электролита;
- рекристаллизация (укрупнение) частиц катализаторов электродов;
- растворение катализатора кислородного электрода с последующим его восстановлением до металла и осаждением в матрице (преимущественно);
- растворение (разложение) гидрофобизаторов электродов и изменение их краевого угла смачивания, приводящие к частичному капиллярному рассогласованию пористых комплектующих ТЭ.

При плотности тока нагрузки ~ 200 мА/см² вышеперечисленные процессы ответственны за деградацию напряжения от 1 до 2 мВ/ч-элемент. Если бы эти процессы были единственными, то по напряжению ресурс батареи составлял бы от 25000 до 50000 ч.

Однако, во-вторых, после наработки от 4000 до 6000 ч проявляются новые причины, ограничивающие срок службы батареи.

Отрицательное влияние карбонизации электролита начинает проявляться не только в снижении его электропроводности, но и в деформации из-за возрастания упругости паров воды кривой затопления (зависимости напряжения от количества электролита в пористых средах ТЭ), вследствие чего могут появиться «мокрые» элементы. Это приводит к переполусовке анодов ТЭ, находящихся вблизи отрицательных узлов коммутации батареи, в результате увеличения в них объёма электролита. Начинают наблюдаться скачкообразные потери напряжения электрохимического генератора (ЭХГ). Переполусованные водородные электроды не только снижают напряжение батареи, но и способны генерировать кислород.

Третьей причиной, ограничивающей срок службы батареи, является потеря герметичности матрицы ТЭ в результате появления одной или нескольких крупных пор. Указанные поры могут возникать как в результате выщелачивания кремния из асбеста, так и из-за отложения в матрице металлических продуктов коррозии кислородного электрода [3]. По своим последствиям это наиболее опасный дефект из ограничивающих срок службы батареи. Дело в том, что в данном случае перетекание кислорода в водород не распределено равномерно по площади ТЭ (как в случае переполусовки), а локализовано на очень маленькой площади. В этой же точке выделяется все тепло химической реакции восстановления кислорода водородом. Перегрев области негерметичности интенсифицирует процесс выщелачивания кремния и вызывает дальнейшее нарастание негерметичности. Неизбежным итогом длительного развития этой ситуации является внутренний пожар. Проблема усугубляется тем, что появление негерметичности матрицы не удаётся распознать, наблюдая за измеряемыми параметрами батареи. Поэтому на ЭХГ «Фотон» негерметичность была ограничена величиной $200 \text{ см}^3/\text{мин}$. Многолетний опыт эксплуатации таких ЭХГ и батарей позволяет утверждать, что при указанной величине негерметичности пожароопасная ситуация не возникает.

Сохранение характеристик ЭХГ при хранении

Ещё одним аспектом увеличения времени жизни батареи ТЭ является сохранение её характеристик при кратковременном и длительном хранении. В процессе создания ЭХГ «Фотон», предназначенного для космического применения, такой способ был

разработан. В настоящее время можно подвести итоги его применения, так как некоторые генераторы хранились уже почти 20 лет.

В декабре 1988 г. был изготовлен электрохимический генератор «Фотон» заводской № 79, который специально был оставлен на хранение. Этот аппарат испытывался после изготовления в декабре 1988 г., а также в октябре 1989 г., ноябре 1994 г. и октябре 2000 г. В промежутках между испытаниями генератор находился в состоянии газовой консервации при температуре не ниже 5°C и никакого технического обслуживания не проходил. Результаты периодических испытаний этого генератора представлены в работе [4]. Здесь приведём только замеренные после изготовления и после 12 лет хранения вольт-амперные характеристики (рис. 1).

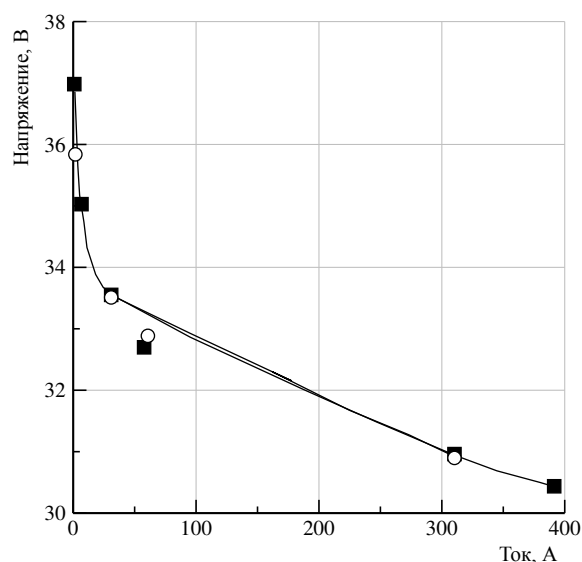


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ЭХГ «Фотон» № 79 исходные (■) и после хранения в течение 12 лет (○)

В настоящее время накопились результаты по хранению других ЭХГ, подтверждающие полную сохранность исходных характеристик в процессе хранения при соответствующей консервации ТЭ. Так, электрохимические генераторы «Фотон» № 100 и № 102, изготовленные в сентябре 1990 г., входили в состав комплекта, который в 1991 г. устанавливался на борт космического корабля «Буран» при «сухом» вывозе последнего на стартовый комплекс. Перед установкой на борт космического корабля, а также на самом стартовом комплексе аппараты прошли полный комплекс технологических и электрохимических проверок. После демонтажа с борта корабля «Буран» генераторы хранились на складе РКК «Энергия», затем в 2000 г. были направлены для испытаний в ООО «ЗЭП». Перед хранением, как после приемо-сдаточных испытаний в ООО «ЗЭП»,

Срок службы батареи щелочных матричных топливных элементов

так и после проверок на космодроме Байконур, аппараты подвергались газовой консервации по специально разработанному технологическому процессу. Эти генераторы, как и в первом случае, хранились при плюсовой температуре без какого-либо обслуживания. Результаты испытаний этих аппаратов после длительного хранения представлены в таблице.

В процессе испытаний на каждом электрохимическом генераторе после его изготовления и при последующих проверках определялись следующие характеристики:

– стационарная кривая затопления – зависимость выходного напряжения от температуры влагоотделителя ($T_{ВД}$) при постоянной температуре батареи ТЭ ($T_{БТЭ}$) и при токе нагрузки 310 А (215 мА/см^2 (зависимость напряжения от содержания электролита в ТЭ));

– вольт-амперная характеристика при рабочих (заданных при приёмо-сдаточных испытаниях) температурах $T_{БТЭ}$ и $T_{ВД}$;

– удельная наработка воды при нагрузке 310 А;

– расход водорода (Q_H) и кислорода (Q_O) при продувках;

– суммарное удельное потребление газов в пересчёте на воду с учётом расхода газов на продувку при токе нагрузки Q , равном 310 А;

– частота появления сигнала «Сброс газа из воды», характеризующая газозапорные свойства мембраны влагоотделителя;

– изменение давления в кислородном контуре при работе на нагрузку;

– время между срабатываниями водородного струйного насоса при отключённой нагрузке (τ_n^{xx})*;

Характеристики ЭХГ «Фотон» № 100 и № 102

п/п	Контролируемые параметры	Единицы измерения	Требования ТУ	Характеристики ЭХГ № 100		Характеристики ЭХГ № 102	
				Сентябрь 1990 г.	Октябрь 2000 г.	Сентябрь 1990 г.	Октябрь 2000 г.
1	СКЗ. Напряжение ЭХГ при $I_H = 310 \text{ А}$, $T_{БТЭ} = 100^\circ\text{C}$: $T_{ВД} = 68^\circ\text{C}$	В	Не менее 29.5	30.9	30.9	30.9	30.9
	$T_{ВД} = 63^\circ\text{C}$	В		31.2	31.2	31.2	31.2
	$T_{ВД} = 58^\circ\text{C}$	В		31.3	31.3	31.3	31.3
2	ВАХ. Напряжение ЭХГ при $T_{ВД} = 60^\circ\text{C}$, $T_{БТЭ} = 100^\circ\text{C}$: $I_H = 0 \text{ А}$ (на 7-й с)	В	Не более 37	36.9	35.0	35.4	35.9
	$I_H = 30 \text{ А}$	В	Не более 34	33.7	33.7	33.6	33.6
	$I_H = 60 \text{ А}$	В	Не более 33.5	33.1	33.1	33.0	33.0
	$I_H = 310 \text{ А}$	В	31.5 _{-1.1}	31.1	31.1	31.1	31.1
	$I_H = 350 \text{ А}$	В	–	–	30.9	–	30.9
	$I_H = 390 \text{ А}$	В	Не менее 28.7	30.7	–	30.6	–
3	P_{O_2} , давление в кислородном контуре	кгс/см ²	3.1÷4.2	3.35÷3.87	3.6÷4.04	3.35÷3.95	3.4÷3.96
4	τ_n^{xx} , время между срабатыванием струйного насоса	мин	–	> 225	> 240	> 240	> 240
5	$\Delta P_{O_2}/\Delta t$, скорость изменения давления	кгс/см ² ·мин	Не более 0.006	0.0013	0.0011	0.0013	0.0012
6	q , удельное выделение H_2O	мл/А·ч	10.8±0.2	11.0	10.6	11.0	10.6
7	Q_{H_2} , продувки H_2	л/мин	40±12	35.5	36.3	41.4	37.8
8	Q_{O_2} , продувки O_2	л/мин	20±6	18.6	21.3	20.0	21.5
9	G , удельный расход газов	г/А·ч	Не более 11.4	11.0	10.8	11.0	10.6
10	n , частота срабатывания сигнала «Сброс газа из воды»	–	Не более 5 раз в час	2	2	1	2

*Эти параметры суммарно характеризуют внешнюю герметичность контуров, запорные свойства матриц и токи утечки на батарее ТЭ.

– скорость изменения давления в кислородном контуре при отключённой нагрузке ($\Delta P_{O_2}/\Delta t$)¹.

Результаты испытаний представлены в таблице. Видно, что и после испытаний на Байконуре с последующим длительным хранением характеристики обоих генераторов в полном объёме соответствуют требованиям технических условий, т. е. результаты, полученные на ЭХГ № 79, специально предназначенном для изучения влияния условий хранения на характеристики генератора, не являются случайными.

Большой интерес, на наш взгляд, представляют результаты, полученные на ЭХГ «Фотон» № 110, который был изготовлен в июне 1991 г., до 2010 г. хранился на ОАО РКК «Энергия», после чего был доставлен на ООО «ЗЭП» и в сентябре 2010 г. подвержен электрохимическим испытаниям. Результаты испытаний 1991 и 2010 гг. представлены на рис. 2. Видно, что и в этом случае, после более 19 лет хранения при плюсовой температуре без какого-либо обслуживания, электрохимические характеристики генератора практически не изменились.

Дополнительно можно отметить, что перевод ЭХГ из законсервированного состояния в рабочее осуществляется простой заменой консервирующей газовой смеси на водород и кислород.

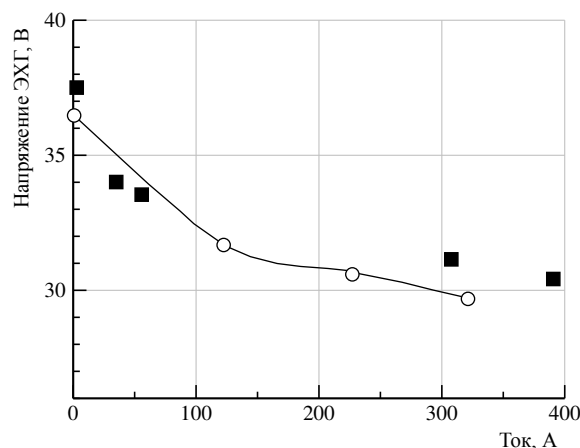


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики ЭХГ «Фотон» № 110: ■ – испытания 15.06.1991 г., ○ – испытания в марте 2010 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная технология консервации батарей ТЭ обеспечивает сохранение их исходных характеристик в течение почти 20 лет, а возможно, и более. Основными причинами, ограничивающими срок службы батареи, являются процессы, протекающие в батареях ТЭ при их энергетическом функционировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайков Ю. П., Дёмин А. К., Матрёнин В. И., Овчинников А. Т., Поспелов Б. С. Ресурс водородно-кислородного топливного элемента со щелочным матричным электролитом // Электрохим. энергетика. 2013. Т. 13, № 4. С. 213–218.
2. Дёмин А. К., Зайков Ю. П., Матрёнин В. И., Овчинников А. Т., Поспелов Б. С. Длительные испытания многоэлементных батарей водородно-кислородных щелочных матричных топливных элементов // Электрохим. энергетика. 2014. Т. 14, № 2. С. 93–100.

3. Маранц Б. Д., Матрёнин В. И., Поспелов Б. С., Шерстобитов Ю. С. Металлизация электролитной матрицы щелочного топливного элемента // Электрохим. энергетика. 2015. Т. 15, № 2. С. 93–98.
4. Матрёнин В. И., Овчинников А. Т., Поспелов Б. С., Соколов Б. А., Стихин А. С. От энергетики орбитального корабля «Буран» к энергетике космических кораблей и станций // Космическая техника и технология. 2013. № 3. С. 57–65.

REFERENCES

1. Zaikov Yu. P., Demin A. K., Matrenin V. I., Pospelov B. S. Resurs vodorodno – kislorodnogo toplivnogo elementa s tchelochnym matrichnym elektrolitom [Operation Live of Hydrogen – Oxygen Fuel Cell with alkaline matrix Electrolyte]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 213–218 (in Russian).
2. Demin A. K., Zaikov Yu. P., Matrenin V. I., Ovchinnikov A. T., Pospelov B. S. Dlitelnye ispytaniya mnogoelementnykh batarey vodorodnykh – kislorodnykh tchelochnykh matritchnykh elementov [Long-Term testing of hydrogen-oxygen alkaline matrix fuel multicell Stacks]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 93–100 (in Russian).

3. Marantz B. D., Matrenin V. I., Pospelov B. S., Sherstobitov Y. S. Metalizatsiya elektrolitnoy matritsy tchelochnogo toplivnogo elementa [Metallization of electrolytic die of alkaline matrix fuel cell]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 93–98 (in Russian).
4. Matrenin V. I., Ovchinnikov A. T., Pospelov B. S., Sokolov B. A., Stikhin A. S. Ot energetiki orbitalnogo korablja «Buran» k energetike kosmicheskikh korabley i stanziy [From power system of Buran orbiter to power system of space vehicles and stations]. *Kosmicheskaja tehnika i tehnologija [Space Engineering and Technology]*, 2013, no. 3, pp. 57–65 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Большаков Константин Геннадьевич – начальник лаборатории, Общество с ограниченной ответственностью «Завод электрохимических преобразователей», Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 5-70-45, e-mail: zep@novozep.ru

Кондратьев Дмитрий Геннадьевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, начальник конструкторского бюро, Общество с ограниченной ответственностью «Завод электрохимических преобразователей», Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 5-62-63, e-mail: zep@novozep.ru

Матрёнин Владимир Иванович – первый заместитель генерального директора – руководитель проекта, Общество с ограниченной ответственностью «Завод электрохимических преобразователей», Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 5-71-67, e-mail: zep@novozep.ru

Овчинников Анатолий Тихонович – канд. техн. наук.

Поспелов Борис Сергеевич – канд. техн. наук, инженер, Общество с ограниченной ответственностью «Завод электрохимических преобразователей», Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 5-70-55, e-mail: zep@novozep.ru

Потанин Андрей Васильевич – ведущий инженер, Общество с ограниченной ответственностью «Завод электрохимических преобразователей», Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 5-70-45, e-mail: zep@novozep.ru