

УДК 66.087

**РЕСУРС ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА СО ЩЕЛОЧНЫМ
МАТРИЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

Ю. П. Зайков¹, А. К. Дёмин¹, В. И. Матрёнин², А. Т. Овчинников², Б. С. Поспелов² ✉

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

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

✉ E-mail: dima@ueip.ru

Поступила в редакцию 14.10.2013 г.

В работе приведены характеристики отечественных водородно-кислородных щелочных топливных элементов «Фотон». Рассмотрены вопросы ресурса ТЭ и определены причины обратимой и необратимой деградации напряжения. Проведена оценка вклада составляющих ТЭ в необратимую часть деградации характеристик.

Ключевые слова: топливный элемент, деградация напряжения.

**OPERATION LIFE OF HYDROGEN-OXYGEN FUEL CELL WITH ALKALINE MATRIX
ELECTROLYTE**

Yu. P. Zaikov¹, A. K. Demin¹, V. I. Matrenin², A. T. Ovchinnikov², B. S. Pospelov² ✉

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS
Russia, 620990, Yekaterinburg, Akademicheskaya St., 20*

*ООО «Electrochemical Converters Plant», Novouralsk
Russia, 624131, Sverdlovsk Region, Novouralsk, Dzerzhinsky St., 2*

✉ E-mail: dima@ueip.ru

Received 17.10.2013 г.

The paper presents the performance of domestic PHOTON hydrogen-oxygen alkaline fuel cells. The issues of FC operation life is discussed, and reasons for reversible and irreversible voltage degradation are identified. The input of FC components into irreversible part of performance degradation is estimated.

Key words: fuel cells, voltage degradation.

ВВЕДЕНИЕ

Отечественными водородно-кислородными щелочными топливными элементами (ЩТЭ) матричного типа (электролит находится в порах асбестовой матрицы) комплектовались электрохимические генераторы тока (ЭХГ) «Фотон», разработанные для космического корабля «Буран». Номинальная мощность ЭХГ в конце гарантированного ресурса (2000 ч) составляла не менее 10 кВт при напряжении не менее 27 В. Штатный ЭХГ содержал две параллельно электрически скоммутированных батареи по 128 единичных ТЭ каждая [1]

Температура эксплуатации батарей 100 °С, давление водорода 0.40 МПа, давление кислорода 0.42 МПа, кратность циркуляции водорода (отношение массового потока водорода, циркулирующего через батарею ТЭ, к водороду, потребляемому на реакцию) равнялась 16.

Синтезируемая в ТЭ вода удалялась из ТЭ динамическим способом: испарением в поток цирку-

лирующего водорода с последующей конденсацией в пористом влагоотделителе и отводилась из генератора. Таким образом, изменяя температуру влагоотделителя при неизменных температуре ТЭ и кратности циркуляции водорода, можно было однозначно задавать концентрацию гидроксида калия в электролите, а следовательно, и объем электролита. Следует отметить, что при штатной эксплуатации ЭХГ «Фотон» температуры батареи ТЭ, влагоотделителя и кратность циркуляции водорода были фиксированы и не подлежали изменению.

В настоящей статье рассматриваются процессы, протекающие в единичном ТЭ при длительной эксплуатации. Влияние межэлементных процессов в батарее будет рассмотрено в следующей статье.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТЭ «ФОТОН»

Площадь единичного ТЭ «Фотон» составляет 176 см². Его компоненты приведены на рис. 1, а да-

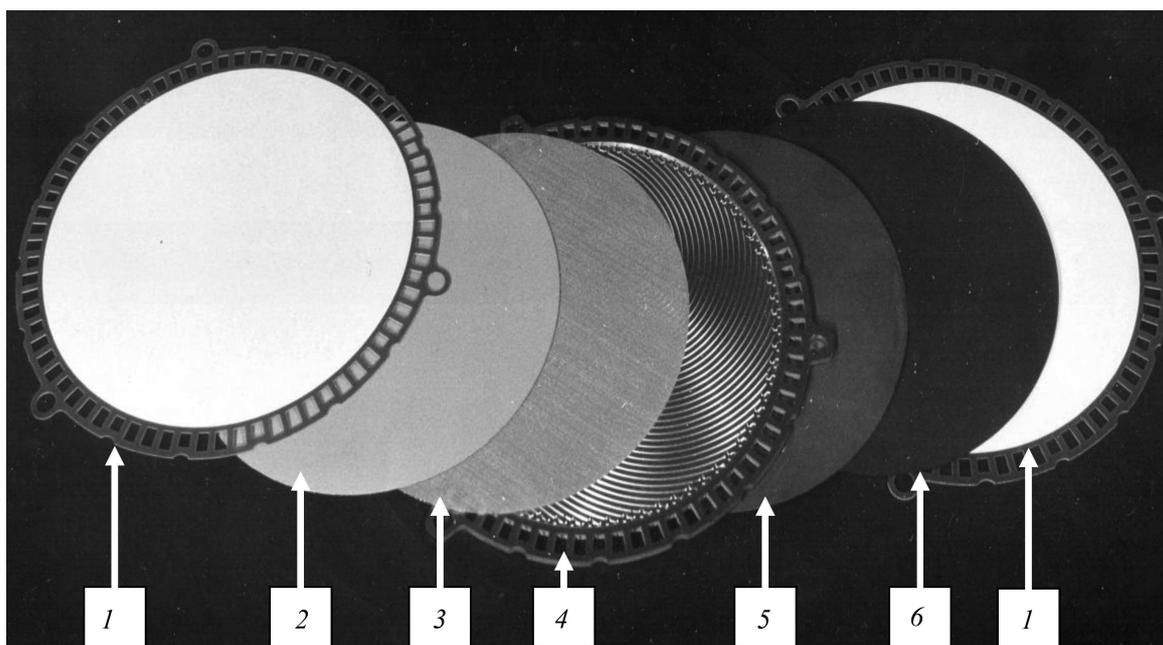


Рис. 1. Составные части единичного ТЭ: 1 — матрица, 2 — кислородный электрод, 3 — токосъёмная сетка, 4 — биполярная пластина (холодильник), 5 — буферная токосъёмная пластина, 6 — водородный электрод

ющий представление о форме каналов рабочих сред фрагмент разреза батареи ТЭ показан на рис. 2. Круглая форма элемента была выбрана исходя из космического назначения ЭХГ, так как только она обеспечивает наилучшие прочностные (жесткость) и массогабаритные характеристики.

Матрица (электролитоноситель) толщиной 400 мкм изготовлена из хризотилового асбеста, прошедшего специальную обработку, заключающуюся в расщеплении асбестовых волокон и удалении почти половины кремния. Уплотнительный периферийный кант матрицы — композитный материал на основе полисульфона. Матрица заправляется электролитом — водным раствором гидроксида калия с концентрацией КОН примерно 40 мас.%. Биполярная пластина (холодильник) — никелевая, её детали спаяны между собой припоем на основе серебра. Токосъёмная сетка для электрического соединения катода и биполярной пластины никелевая, покрытая 3-микронным слоем золота. Буферная пластина — пористый никелевый прокат — служит для компенсации изменения объёма электролита в ТЭ, возникающего при работе ТЭ, и расположена за водородным электродом. Основой обоих электродов являлась золочёная никелевая сетка. Водородный электрод активирован гидрофобизированным нанопорошком платиново-родиевого сплава. Катализатором кислородного электрода являлась смесь нанопорошков гидрофобизированной платины и серебра. Общая

толщина пористых сред штатного ТЭ (матрицы, катода, буферной пластины и анода) составляет 1400 мкм.

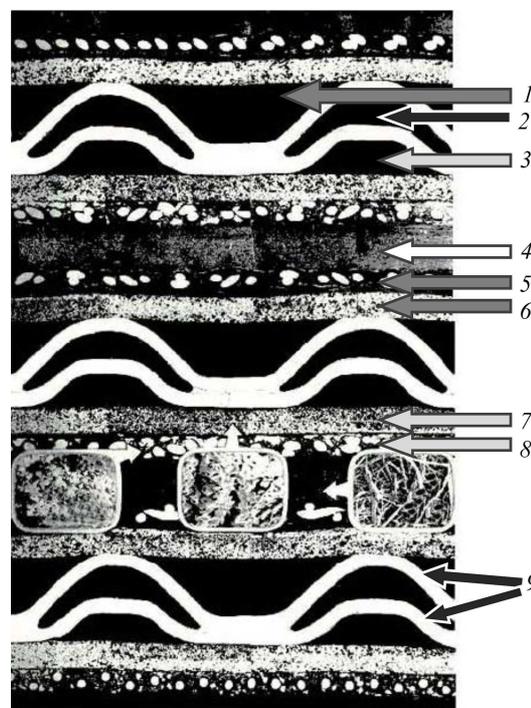


Рис. 2. Поперечный разрез многоэлементной сборки ТЭ: 1 — водородная полость; 2 — полость хладагента; 3 — кислородная полость; 4 — асбестовая матрица; 5 — водородный электрод; 6 — буферная токосъёмная пластина водородного электрода; 7 — токосъёмная пластина кислородного электрода; 8 — кислородный электрод; 9 — паяный никелевый холодильник

При номинальной плотности тока 220 mA/cm^2 напряжение ТЭ составляет $970\text{--}980 \text{ mV}$, элемент также уверенно выдерживает десятикратную перегрузку при напряжении около 500 mV [2, 3].

Важной характеристикой матричного ТЭ (особенно в аспекте обеспечения ресурса) является зависимость напряжения от объёма электролита при неизменном количестве в нём КОН — так называемая «стационарная кривая затопления» (СКЗ). Она определяется при постоянных плотности тока, температуре и кратности циркуляции водорода в зависимости от температуры влагоотделителя, которая, как указывалось выше, однозначно связана с объёмом электролита.

На рис. 3 приведена типичная исходная СКЗ ТЭ «Фотон» (кривая 1). Она характеризуется тремя участками. В области малых объёмов электролита снижение напряжения вызывается увеличением омической поляризации (уменьшается сечение проводника второго рода — электролита), а в области больших объёмов — газодиффузионной (уменьшается количество пор, заполненных газом — водородом). Для обеспечения максимальной протяжённости СКЗ необходимо создать определённое согласование структур всех пористых компонентов ТЭ по размерам пор, при котором в наиболее протяжённой области (линейный участок) изменение напряжения определяется только изменением концентрации электролита при постоянной (слабо меняющейся) газодиффузионной и омической поляриза-

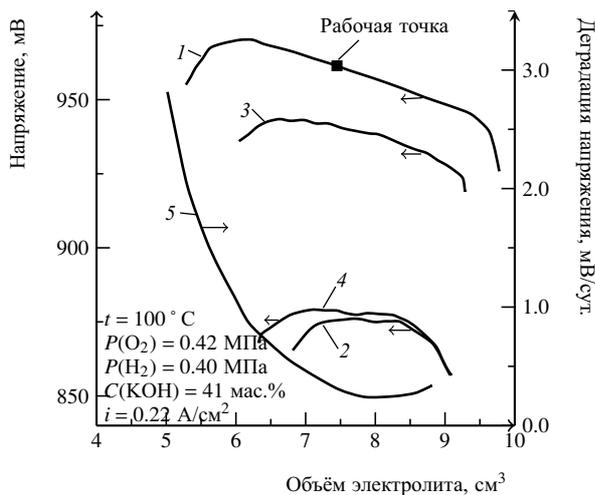


Рис. 3. Влияние электролита на кривую затопления ТЭ: 1 — исходная СКЗ, 2 — СКЗ через 5000 ч работы, 3 — СКЗ через 5000 ч работы и перезаправки чистым электролитом, 4 — СКЗ после восстановления состава электролита, соответствующего 5000 ч работы, 5 — деградация напряжения в зависимости от начального объёма электролита

циях. Это одно из основополагающих положений в проблеме разработки высокоэффективного матричного ТЭ было сформулировано и детально разработано Ю. М. Вольфовичем [4, 5]. В ходе создания ТЭ «Фотон» экспериментально были найдены оптимальные кривые распределения пор по радиусам пористых сред, входящих в него. Эти кривые представлены на рис. 4.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЭ «ФОТОН» В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) ТЭ «Фотон» в начале испытаний и через 5000 ч приведены на рис. 5. Видно, что в конце испытаний плотность тока при одном и том же выходном напряжении примерно в два раза меньше, чем в начальный момент. Это связано с изменениями, происходящими в электролите и компонентах ТЭ и приводящими к увеличению сопротивления электролита и снижению электрохимической активности электродов. Совокупность процессов, приводящих к ухудшению характеристик ТЭ, объединяют общим термином «деградация». В данной статье мерой деградации является скорость снижения напряжения ТЭ при плотности тока 220 mA/cm^2 , температуре батареи 100°C и кратности циркуляции водорода 16, а также неизменной температуре влагоотделителя.

Типичное изменение СКЗ ТЭ «Фотон» при длительной эксплуатации (5000 ч) иллюстрирует

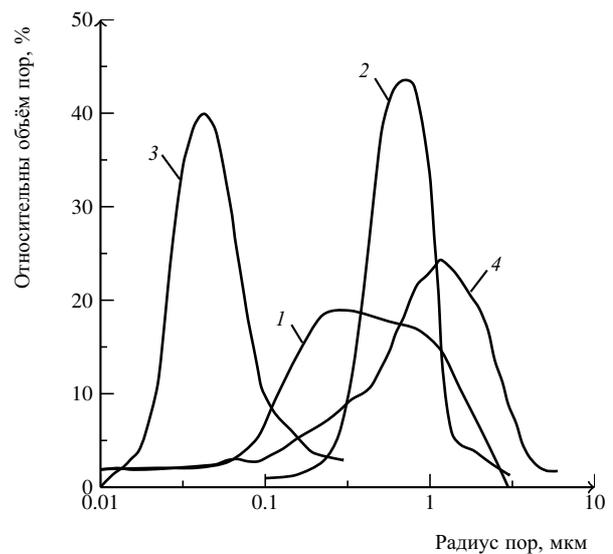


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для пористых сред матричного топливного элемента «Фотон»: 1 — водородный электрод, 2 — кислородный электрод, 3 — матрица, 4 — буферная пластина

рис. 3 (кривая 2). Необходимо отметить, что приведённые везде в настоящей работе характеристики единичного ТЭ являются усреднёнными, полученными по результатам испытаний многих десятков тысяч ТЭ, эксплуатировавшихся в составе многочисленных ЭХГ, батарей и модулей ТЭ. Смещение максимума СКЗ при длительной эксплуатации прежде всего вызвано уменьшением количества КОН в электролите. Поэтому в начале эксплуатации устанавливается не та температура влагоотделителя (и соответствующий ей объём электролита), которая отвечает максимальному напряжению, а несколько большая. На кривой 1 (рис. 3) соответствующий объём отмечен ■ и ему отвечает концентрация КОН 41–43 мас.%. В этом случае обеспечивается минимальная деградация (скорость снижения) напряжения во времени.

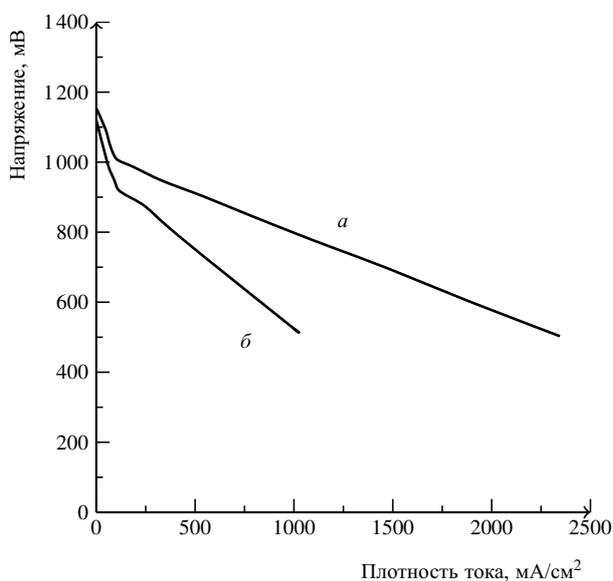
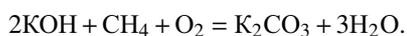
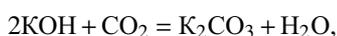


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики единичного ТЭ: а — исходная, б — через 5000 ч

ПРИЧИНЫ СНИЖЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ТЭ «ФОТОН» ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

В процессе эксплуатации КОН химически взаимодействует с примесью диоксида углерода (CO_2), находящегося в водороде и кислороде, а также с примесью метана, присутствующего в кислороде:



Было установлено, что в среднем за 5000 ч работы 41.5% ионов K^+ оказались связанными в слабо диссоциирующий карбонат калия K_2CO_3 . Однако

карбонизация электролита происходила не только за счёт углеродосодержащих примесей в газах. Кроме этого, наблюдалась коррозия фторопласта и за счёт этого из КОН в K_2CO_3 было связано ещё около 5 % ионов K^+ (из 41.5 %). Практически такое же количество карбоната было обнаружено и после 2000 ч работы. По-видимому, процесс карбонизации через некоторое время затухает после связывания около 40 % ионов K^+ . Во всяком случае это имеет место для применявшихся при испытаниях промышленных газов: топлива с содержанием $\text{H}_2 \geq 99.97\%$ об. и $\text{CO}_2 \leq 8 \cdot 10^{-6}\%$ об. и окислителя с содержанием $\text{O}_2 \geq 99.7\%$ об., $\text{CO}_2 \leq 1 \cdot 10^{-5}\%$ об. и $\text{CH}_4 \leq 6 \times 10^{-6}\%$ об. Приведены паспортные величины за исключением содержания метана, которое дано по результатам собственного длительного контроля качества кислорода. Специальными экспериментами было установлено, что CH_4 и CO , присутствующие в водороде, совершенно не взаимодействуют с КОН.

Кроме указанного, за 5000 ч примерно 9% ионов K^+ оказалось связанным в слабо диссоциирующее соединение K_2SiO_3 , образовавшееся за счёт выщелачивания кремния из асбестовой матрицы.

Замена отработанного электролита на свежий приводит к существенному улучшению СКЗ (кривая 3 на рис. 3). СКЗ после новой замены свежего электролита на электролит, содержащий K_2CO_3 и K_2SiO_3 , в тех же количествах, которые были обнаружены после 5000 часов работы, соответствует кривая 4 на рис. 3.

На рис. 3 также приведена зависимость деградации напряжения от начального объёма электролита (кривая 5). Деградация рассчитана за 2000 ч эксплуатации.

Кроме деградации, вызванной изменением состава электролита и в значительной степени устраняемой его заменой, часть деградации является необратимой. Её причины следующие:

- рекристаллизация платинового катализатора катода (за 5000 ч удельная поверхность Pt уменьшается на 35–50%);
- коррозия фторопласта, уменьшение его краевого угла смачивания, что приводит к изменению соотношения между порами, заполненными газом и жидкостью и ведёт к затоплению газовых пор, обеспечивающих подачу газообразных реагентов в зону электрохимических реакций;
- выщелачивание кремния из асбеста матрицы, что, как показали эксперименты, приводит к увеличению размера пор;
- растворение платины и серебра из катализатора катода с последующим переосаждением их

в порах матрицы (миграция), что дополнительно приводит к уменьшению пористости матрицы.

Миграция Pt и Ag сильно зависит от режима эксплуатации. Таблица иллюстрирует влияние весьма жёсткого в этом отношении «режима оперативного хранения». В режиме оперативного хранения ТЭ электрически не нагружен, находится под рабочими давлениями O_2 и H_2 и температуре $100^\circ C$. В этих условиях максимальный потенциал катода обуславливает высокую скорость коррозии Pt и Ag. Остальное время ТЭ работали при нагрузке 220 mA/cm^2 .

Все причины, обуславливающие необратимую составляющую деградации напряжения, изменяют структуру пористых компонентов ТЭ и частично нарушают их капиллярное согласование, что приводит к ухудшению СКЗ и ВАХ. Кроме того, коррозия асбеста матрицы и появление в ней в результате миграции частиц платины и серебра вызывают появление крупных пор в матрице, что приводит к потере матрицами герметичности и перетечкам кислорода в анодное пространство.

Вклад отдельных компонентов ТЭ в суммарную деградацию был определён последовательной заменой их на новые. Структура деградации напря-

жения усреднённого ТЭ ЭХГ «Фотон» зав. № 80 за 4160 ч эксплуатации приведена на рис. 6. Она определена при температуре $100^\circ C$ и графике суточной нагрузки, при котором режим оперативного хранения занимал 5 % от общего времени. Характеристики кислорода и водорода были указаны выше. На диаграмме отсутствуют вклады буферной и биполярной пластин, а также токосъёмной сетки в силу их незначительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа длительно функционировавших в составе модулей, батарей и ЭХГ показали, что около 75% деградации напряжения вызывается изменением состава электролита в результате поглощения углеродсодержащих примесей, присутствующих в рабочих газах. Эти потери могут быть восстановлены путём перезаправки ТЭ свежим электролитом. Необратимая деградация обусловлена растворением катализатора катода и осаждением его в матрице, выщелачиванием кремния из асбеста матрицы и коррозией фторопласта. Наибольший вклад в необратимую деградацию ЦТЭ вносит деградация характеристик катода.

Влияние времени нахождения ТЭ в режиме оперативного хранения на миграцию Pt и Ag из катода в матрицу

Время работы ТЭ, ч	Доля времени %			
	100	35	17	0,5
Миграция Pt/Ag из катода в матрицу mg/cm^2				
210	6.0/6.4	—	—	—
260	7.1/7.2	—	—	—
310	—	6.9/7.2	—	—
1410	—	—	6.6/6.3	—
650–7500	—	—	—	11.3/11.6

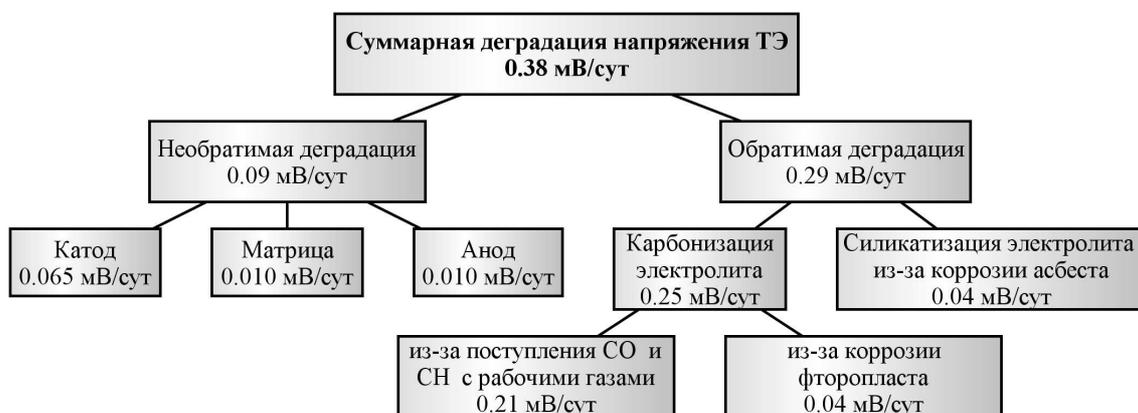


Рис. 6. Структура деградации ТЭ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arshinov A. N., Vaskov N. I., Golin Y. L., Kozin V. G., Kornilov V. F., Kuznetsov L. M., Ovchinnikov A. T., Pospelov B. S. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21. P. 293–298.
2. Brandon N. P., Thompset D. *Fuell cells compendium*. G B Elsever, 2005. P. 123–124.
3. Matrenin V. I., Ovchinnikov A. T., Tzedilkin A. P. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 1997. Vol. 22. P. 1047–1052.
4. Вольфкович Ю. М. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 546–654.
5. Вольфкович Ю. М. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1477–1484.

REFERENCES

1. Arshinov A. N., Vaskov N. I., Golin Y. L., Kozin V. G., Kornilov V. F., Kuznetsov L. M., Ovchinnikov A. T., Pospelov B. S. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, vol. 21, pp. 293–298.
2. Brandon N. P., Thompset D. *Fuell Cells Compendium*. G B Elsever, 2005, pp. 123–124.
3. Matrenin V. I., Ovchinnikov A. T., Tzedilkin A. P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, vol. 22, pp. 1047–1052.
4. Volkovich Ju. M. *Elektrokhimiya*, 1978, vol. 14, pp. 546–654. (In Russian).
5. Volkovich Ju. M. *Elektrokhimiya*, 1978, vol. 14, pp. 1477–1484. (In Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайков Юрий Павлович — д-р хим. наук, профессор, директор института, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–50–89, e-mail: dir@ihte.uran.ru.

Дёмин Анатолий Константинович — канд. хим. наук, заведующий лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–54–31, e-mail: a.demin@ihte.uran.ru.

Матрёнин Владимир Иванович — первый заместитель Генерального директора — начальник ОКБ, ООО «Завод электрохимических преобразователей», г. Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 57167, (34370) 56474, e-mail: zep@novozep.ru, www.novozep.ru.

Овчинников Анатолий Тихонович — канд. тех. наук, инженер, ООО «Завод электрохимических преобразователей», г. Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 56–698.

Пospelov Борис Сергеевич — канд. тех. наук, инженер, ООО «Завод электрохимических преобразователей», г. Новоуральск. Служебный телефон: (34370) 57055, e-mail: dima@ueir.ru.