

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ЭЛЕКТРОЛИТОМ $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\alpha}$ В ТОПЛИВНЫХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ CO_2

В.П. Брусенцов, А.В. Брусенцов, А.П. Ткаченко

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Проведены исследования работоспособности топливного элемента с электролитом BSN в топливных смесях, содержащих водород, пары воды и CO_2 в количествах, адекватных составу продуктов, образующихся в работающем ТЭ, при использовании конвертированного топливного газа. Работоспособность оценивалась по падению вольт-амперной характеристики и полной электрической мощности элемента во времени при различных температурах. Показано, что присутствие CO_2 над электролитом в количестве 20 об. % и выше приводит к значительному и необратимому снижению электрических характеристик ТЭ в течение нескольких часов его работы.

Известно, что электролит состава $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\alpha}$ имеет высокую протонную проводимость в интервале температур 600—900 °С и является потенциальным электролитом для использования в высокотемпературных топливных элементах [1, 2]. Однако наряду с высокой протонной проводимостью BSN обладает недостаточной устойчивостью к парам воды и диоксиду углерода при повышенных температурах [3, 4].

Топливная смесь, например, полученная путем паровоздушной конверсии природного газа, содержит до 10 об. % CO_2 [5]. Использование такой смеси в топливных элементах с протонной проводимостью неизбежно повышает процентное содержание CO_2 по мере прохождения топлива над электролитом за счет убыли водорода. Так, при 50 %-м использовании водорода концентрация CO_2 увеличится вдвое и, очевидно, будет расти дальше с попыткой достигнуть более высоких КПД генераторов на таких элементах. Поэтому была проведена проверка стабильности ТЭ начиная с концентрации CO_2 20 об. % и выше. Одновременно увлажнением топливной смеси имитировались реальные условия работы ТЭ в условиях прямой конверсии топлива. Работа была проведена при таких потоках топливной смеси, чтобы концентрация компонентов топлива на входе в ТЭ и выходе из него существенно не менялась, что составляло 10,5 л/час.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Методика эксперимента

Определение стабильности работы электролита BSN в различных топливных смесях заключалась в сравнении и анализе вольт-амперных характеристик и временного изменения полной мощности ТЭ, полученных при использовании

чистого увлажненного водорода, с характеристиками этого же элемента, полученными на одной из выбранных топливных смесей при изменении температуры от высшей к низшей. За полную мощность элемента принималась мощность, равная произведению напряжения разомкнутой цепи элемента на ток короткого замыкания. Ток короткого замыкания определялся путем экстраполяции линии вольт-амперной характеристики до пересечения с осью тока.

В качестве исследуемых температур выбран следующий ряд: 800, 700, и 600 °С.

Объем проведенных исследований ограничивался количеством имевшихся в наличии образцов ТЭ.

В качестве исследуемых составов приняты композиции топлива, приведенные в таблице.

Состав топливной смеси, об. %

Компоненты смеси	№ состава		
	1	2	3
H ₂	60	35	10
CO ₂	20	30	40
H ₂ O (пар)	20	35	50

1.2. Образцы и оборудование

Исследования проводились на образцах ТЭ, представляющих собой диски из BCN диаметром 25 мм и толщиной 1,0 мм. В центральной части дисков с двух сторон припекались два платиновых пористых электрода толщиной ~20 мкм (15 мг/см²) и диаметром 14—15 мм. Токосъем осуществлялся с помощью платиновых проводников диаметром 0,3 мм, механически прижимаемых к электродным покрытиям.

Образцы устанавливались и герметизировались в высокотемпературной топливной ячейке. Топливная ячейка размещалась в центральной части печи, позволяющей регулировать и измерять температуру ячейки с точностью ± 2 °С. Схема установки для проведения исследований представлена на рис. 1. Состав смеси обеспечивался с помощью ротаметров с последующим увлажнением ее в барботере с регулируемой температурой воды. В качестве окислителя во всех экспериментах использовался чистый кислород.

1.3. Порядок проведения и результаты эксперимента

Для проведения эксперимента использовались три ТЭ — по одному для каждой композиции топлива. На каждом элементе предварительно определялись вольт-амперные характеристики при температурах 800, 700 и 600 °С при работе на чистом увлажненном водороде. При этом содержание паров воды в топливных смесях для каждого элемента соответственно составляло 20, 35 и 50 об. %,

равное содержанию их в исследуемых CO_2 -содержащих композициях. Время выдержки при каждой температуре составляло 120 минут. Электрические характеристики за время проведения эксперимента не изменялись. Полученные характеристики принимались за исходные при оценке влияния CO_2 на работоспособность ТЭ.

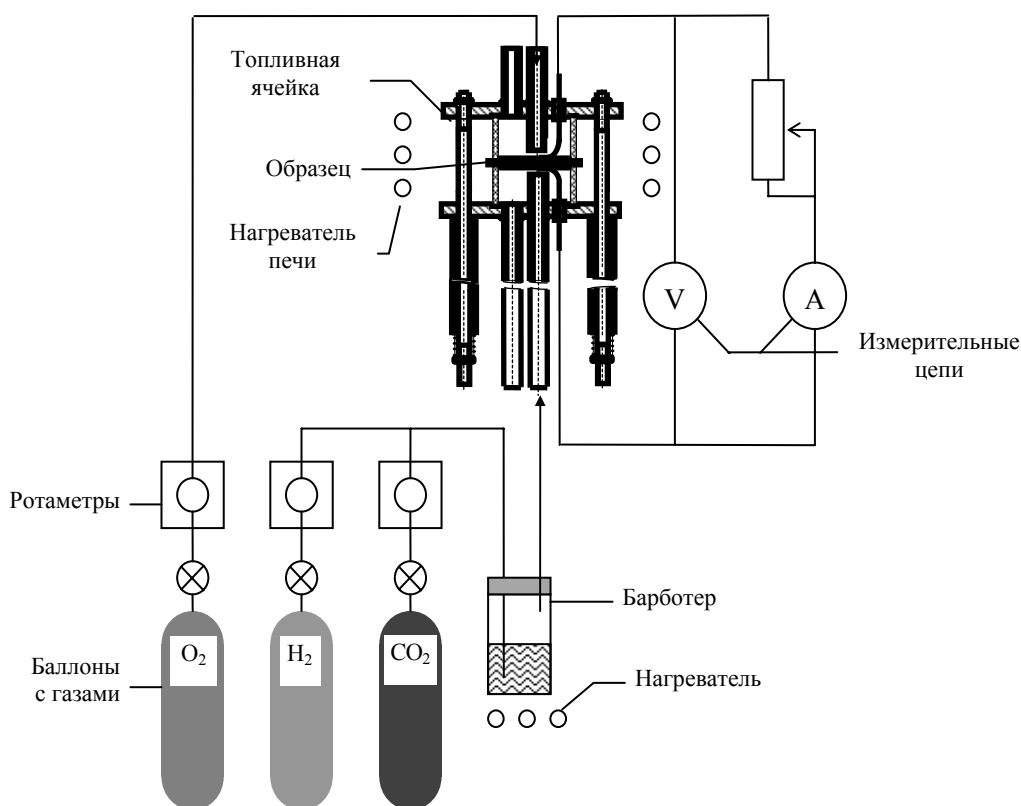


Рис. 1. Схема установки для проведения исследований элементов с различными топливными смесями

Затем, начиная с температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$, на ТЭ подавалась исследуемая композиция, содержащая CO_2 , и наблюдалось изменение вольт-амперной характеристики во времени. Далее температура снижалась до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и также регистрировалось изменение вольт-амперной характеристики. Аналогично проводились измерения при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$. При каждой температуре ТЭ выдерживались до уверенно регистрируемого падения характеристик, что находилось в пределах 70—130 минут.

В связи с тем, что поведение всех трех ТЭ в разноставных топливных смесях отличалось незначительно и в результате привело к их полной деградации, далее приводятся данные только по первому элементу проработавшему

суммарно около 6 часов на топливной смеси, содержащей наименьшее количество CO_2 — 20 об. %.

На рис. 2 приведены зависимости полной мощности от времени испытания первого элемента при различных температурах для чистого увлажненного водорода и для содержащей CO_2 смеси. Характеристики падения мощности для содержащей CO_2 смеси выполнены в прямых линиях, для более детальной иллюстрации снижения электрических характеристик элемента на рис. 3 приведены графики зависимости полной мощности от времени работы при различных температурах.

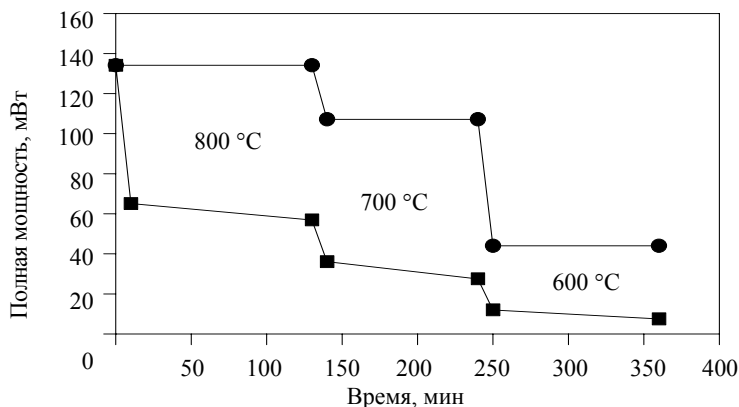


Рис. 2. Зависимость полной мощности первого элемента для увлажненного водорода и смеси состава 1 от температуры и времени работы ТЭ:

- — увлажненный водород (80 % H_2 + 20 % H_2O);
- — смесь состава 1 (60 % H_2 + 20 % H_2O + 20 % CO_2)

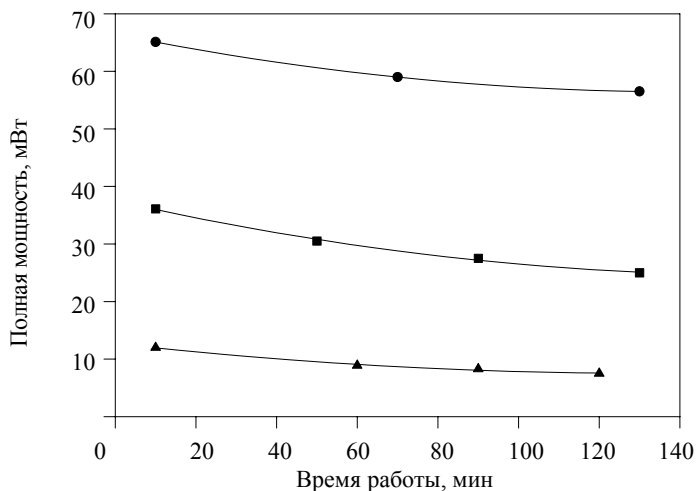


Рис. 3. Зависимость падения полной мощности первого элемента от времени работы на смеси состава 1:

- — 800 °C; ■ — 700 °C; ▲ — 600 °C

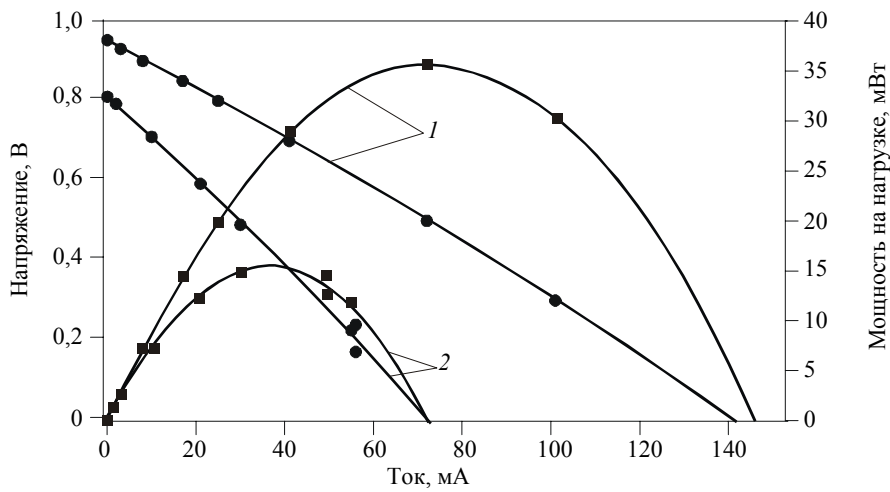


Рис. 4. Электрические характеристики первого элемента при работе:
 • — ВАХ; ■ — мощность; 1 — увлажненный водород (80 % H₂ + 20 % H₂O);
 2 — смесь состава 1 (60 % H₂ + 20 % H₂O + 20 % CO₂)

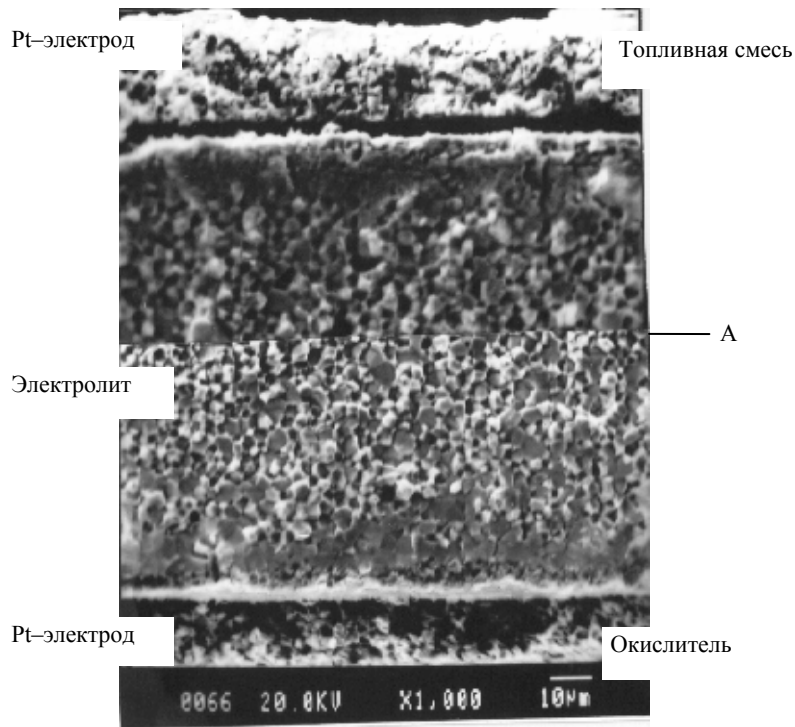


Рис. 5. Поперечный излом топливного элемента (составлено из двух фотографий по линии А). × 1000

На рис. 4 представлены вольт–амперные характеристики и мощность отдаваемая в нагрузку первым элементом, полученные при работе на чистом увлажненном водороде и после работы в течение 130 минут на содержащей CO_2 смеси, температура $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Внешний вид элементов после проведения испытаний на топливных содержащих CO_2 смесях претерпел некоторые изменения. В частности, на поверхности электролита, контактировавшего с топливной смесью, появился налет белого цвета. Платиновое покрытие местами вспучилось и отслоилось от электролита. Методом ИКС обнаружено увеличение содержания карбоната бария на поверхности электролита, контактировавшего с содержащим CO_2 топливом. Платиновое покрытие и электролит со стороны окислителя практически не претерпели изменений.

На рис. 5 показан излом топливного элемента, проработавшего более 6 часов на содержащей CO_2 топливной смеси. Видно, что со стороны подачи топливной смеси, наряду с отслоением электродного покрытия наблюдается изменение структуры электролита в приэлектродном слое.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя полученные данные, можно отметить следующее. Топливные элементы показали достаточно хорошие результаты по основным электрическим параметрам при использовании в качестве топлива чистого увлажненного водорода. Максимальная мощность ТЭ, отдаваемая на внешнюю нагрузку достигала величины 25 мВт/см^2 при толщине электролита $0,9\text{ мм}$. Вольт–амперные характеристики элементов — линейные. Электрические характеристики не имеют заметного снижения в течении времени. Влияние влагосодержания водорода в пределах $20\text{--}50\%$ на электрические характеристики за время проведения экспериментов не обнаружено.

При переходе на топливные смеси, содержащие CO_2 , наблюдается резкое снижение всех исследуемых электрических характеристик. Основное снижение характеристик происходит за первые 10 минут, которое, очевидно, связано с уменьшением парциального давления водорода в смеси. В дальнейшем скорость снижения стабилизируется, но тенденция к снижению сохраняется.

Скорость снижения характеристик незначительно коррелирует с содержанием в смеси CO_2 . По–видимому, содержание CO_2 в топливной смеси в количестве 20 об. \% , достаточно большая величина, приводящая к безусловной деструкции элемента. В работе не ставилась задача определения граничного значения концентрации CO_2 , приводящего к началу деструкции ТЭ на BСN, а решалась реальная задача возможности использования BСN–электролита на промышленных конвертируемых углеводородных топливах при приемлемых КПД генераторов.

После начала деструкции элемента предпринимались попытки восстановить прежнюю его работоспособность путем перехода на чистый увлажненный водород, однако такие попытки не увенчались успехом. Очевидно, снижение элек-

трических характеристик топливного элемента на BСN обязано комплексному изменению свойств элемента в целом: деструкции электролита с образованием карбоната бария, изменению структуры электролита в приэлектродном слое и отслоению электродного покрытия.

3. ВЫВОДЫ

ТЭ на основе электролита состава $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\alpha}$ показали достаточно хорошие электрические характеристики при работе на чистом увлажненном водороде. Однако использование топливных смесей, содержащих CO_2 в количестве более 20 об. %, приводит к необратимому ухудшению его электрических характеристик в течении короткого промежутка времени. При этом происходит комплексная деградация элемента: образование карбоната бария в поверхностной зоне "электролит — электрод", отслоение электродного покрытия, изменение структуры электролита.

ССЫЛКИ

1. Jewulski J.R., Osif T.L., Remick R.J. Solid-State Proton Conductors // Final Report. Institute of Gas Technology. — Chicago, Illinois 60616. — 1990.
2. Iwahara H., Uchida H., Morimoto K. High Temperature Solid Elektrolit Fuel Cells Using Perovskite — Type Oxide Based on $BaCeNdO_3$ // J. Elektrochem. Soc. — 1990. — Vol. 137., № 2. — P. 462—465.
3. Cameron W. Tanner and Anil V. Virkar. Instability of $BaCeO_3$ in H_2O -Containing Atmospheres. Department of Material Science and Engineering 304 EMRO University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112.
4. Copalan A.V., Virkar. J. Electrochem. Soc, 140 (1993) 1060.
5. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П. и др. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. — М.: Химия, 1989. — 323 с.

Работа финансирована Институтом исследования электрической энергии (EPRI) США, контракт № WO1676–20/8062–10.