

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАНАРНОГО ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Д.В. Белов, А.В. Устюгов, В.Ф. Чухарев

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

Описаны порядок изготовления планарного ТОТЭ, его конструктивные особенности и полученные в результате испытаний характеристики.

Наряду с разработкой ТОТЭ трубчатой конструкции в РФЯЦ — ВНИИТФ проведены работы по созданию ТОТЭ планарной конструкции. Результаты исследований по разработке конструкции планарного ТОТЭ и последующие измерения его электрических характеристик показали, что такая конструкция ТОТЭ обеспечивает удельную мощность $P_{уд} = 76 \text{ мВт/см}^2$.

Целью данной работы являлась проверка возможности изготовления ТОТЭ планарной конструкции и контроль его электрических характеристик.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Конструкция ТОТЭ

В топливных элементах планарной конструкции использовался электролит YSZ в виде пластины $50 \times 50 \times 0,4$ мм, который одновременно являлся несущим элементом. В качестве анода использовался Ni-кермет, имеющий удельную проводимость при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ не менее 220 См/см . Роль катода выполнял припеченный слой MLS ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$), с удельной проводимостью при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ не менее 100 См/см .

Токосъем с ТОТЭ осуществлялся посредством рамки из Pt. Рамка размещалась на электродах и крепилась к ТОТЭ высокотемпературным стеклоприпоем, со стороны анода непосредственно на анод, а со стороны катода — на твердый электролит (рис. 1).

1.2. Технология изготовления ТОТЭ

Электроды наносились на поверхность пластины YSZ методом распыления, припекались в электропечи по технологическим режимам, отработанным на технологических образцах.

Удельная масса наносимого анода составляла $\sim 40 \text{ мг/см}^2$, а катода соответственно $\sim 80 \text{ мг/см}^2$. На зону контакта Pt решетки с анодом наносилась Pt-электродная масса.

Для снижения поляризационных потерь анода и катода проводилась их активация оксидами редкоземельных металлов. Анод активировался оксидом церия, а катод — оксидом празеодима.

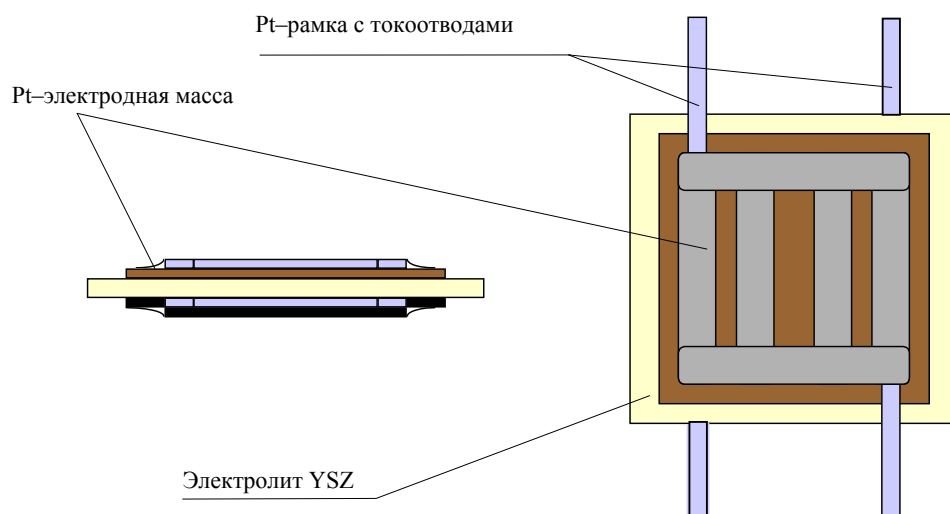


Рис. 1. Планарный ТОТЭ

Топливный элемент планарной конструкции изготавливался пооперационно, с промежуточным контролем коробления пластин голографическим методом. Технология изготовления включала в себя следующие операции:

- механическая обработка пластин твердого электролита в размер 50×50 мм;
- контроль герметичности пластин;
- нанесение и припекание анода;
- установка и припекание Pt-рамки токосъема на аноде;
- установка и припекание Pt-рамки токосъема на электролит YSZ со стороны катода;
- нанесение и припекание катода;
- нанесение и припекание платиновой электродной массы на Pt-рамку со стороны анода;
- контроль герметичности;
- исследование электрических характеристик.

1.3. Методика исследования электрохимических характеристик

Определение электрохимических характеристик ТОТЭ проводились в модуле, обеспечивающем разделение полостей на окислительную и восстановительную (рис. 2).

Модуль, помещался в камеру печи. Температура измерялась термопреобразователем типа хромель–алюмель (ХА). В качестве топлива использовался

водород технический ГОСТ 3028—80. Окислителем являлся сжатый воздух ГОСТ 17433—80.

В процессе испытаний измерялись:

- напряжение разомкнутой цепи U_x ;
- вольт–амперная характеристика $U_n = f(I)$;
- суммарная поляризация электродов η определялась осциллографическим способом;
- температура корпуса модуля;
- время работы ТОТЭ.

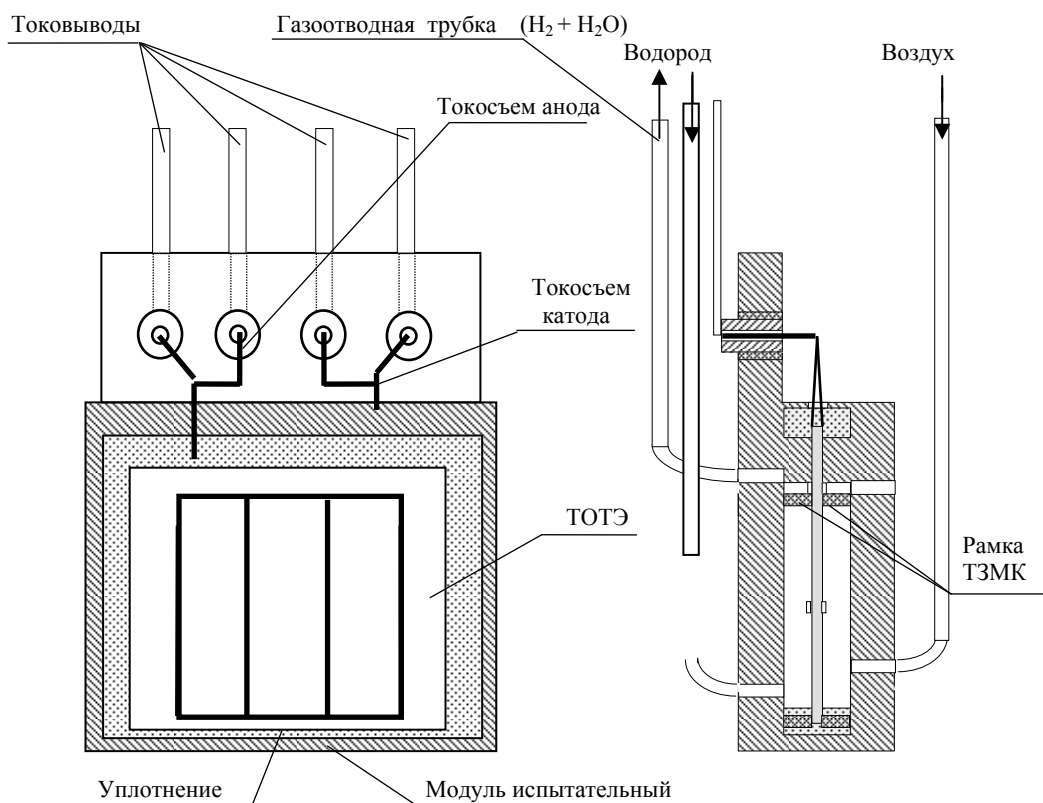


Рис. 2. Схема модуля

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТОТЭ № 1, 2 испытаны без активации электродов, у ТОТЭ № 3 электроды были подвергнуты активации (таблица, рис. 3). При этом фактические параметры ТОТЭ и расходы были следующие:

$S_{\text{раб}}$ — площадь рабочей поверхности: № 1 — 11,3; № 2 — 11,5; № 3 — 11,8, см^2 ;

Q_{H_2} — расход водорода: № 1 — 8; № 2 — 8; № 3 — 8, л/час;

$Q_{\text{воздуха}}$ — расход воздуха: № 1 — 40; № 2 — 40; № 3 — 40, л/час.

Результаты испытаний единичных планарных ТОТЭ

№ ТОТЭ	τ , ч: мин	T , °С	I_{max} , А	U_x , В	j^* , мА/см ²	P_{max}^* , Вт	$P_{\text{уд}}^*$, мВт/см ²	r_{Σ}^* , Ом	$r_{\text{вн}}^*$, Ом	$\eta_{\text{рmax}}^*$, В
1	0:00	950	0,56	0,81	49,56	0,22	19,47	0,73	—	—
	1:26	953	0,62	0,84	54,87	0,26	23,01	0,68	—	—
	4:00	950	0,98	0,87	86,73	0,40	35,40	0,47	0,24	0,21
	5:25	945	0,90	0,87	79,65	0,39	34,51	0,48	0,25	0,22
	7:00	950	0,96	0,87	84,96	0,42	37,17	0,45	0,24	0,21
	9:05	950	0,96	0,87	84,96	0,42	37,17	0,45	0,24	0,21
	11:15	950	0,96	0,87	84,96	0,42	37,17	0,45	0,24	0,21
	13:25	950	1,01	0,87	89,38	0,44	38,94	0,43	0,23	0,20
16:55	990	1,28	0,86	113,27	0,55	48,67	0,34	—	—	
2	0:00	950	0,70	0,88	60,87	0,31	26,96	0,63	0,25	0,27
	1:00	953	0,77	0,88	66,96	0,34	29,57	0,57	0,24	0,25
3	0:00	950	1,17	0,89	99,15	0,52	44,07	0,38	0,25	0,15
	2:00	950	1,19	0,89	100,85	0,53	44,92	0,37	0,25	0,15

Примечание. I_{max} — ток, развиваемый ТОТЭ в режиме максимальной мощности;

j — плотность тока ТОТЭ, $j = I_{\text{max}} / S_{\text{раб}}$; $S_{\text{раб}}$ — рабочая площадь электродов;

P_{max} — максимальная мощность, развиваемая ТОТЭ;

$P_{\text{уд}}$ — удельная мощность ТОТЭ, $P_{\text{уд}} = P_{\text{max}} / S_{\text{раб}}$;

r_{Σ} — полное внутреннее сопротивление ТОТЭ, представляющее собой сумму внутреннего и поляризационного сопротивлений;

$r_{\text{вн}}$ — внутреннее сопротивление ТОТЭ;

$\eta_{\text{рmax}}$ — расчетная величина поляризационных потерь ТОТЭ для режима максимальной мощности;

* — величины, полученные расчетным путем.

Напряжение разомкнутой цепи U_x составляла 0,85—0,9 В при рабочей температуре ~950 °С. Все ТОТЭ имеют линейные ВАХ в исследованном диапазоне токов. Внутренние сопротивления практически одинаковы и составляют ~0,24—0,25 Ом. После 17 часов испытаний ТОТЭ № 3 внутреннее сопротивление не изменилось. Линейность ВАХ свидетельствует о линейной зависимости суммарных поляризационных потерь от тока, что позволяет рассчитать η в заданных точках ВАХ.

При разборке модуля после испытаний на 2-х ТОТЭ (№ 1, 2) были обнаружены трещины, проходящие через зоны пайки платиновых токосъемов.

Для оценки влияния активации на суммарные поляризационные потери электроды на ТОТЭ № 3 подвергались активации, а ЕТЭ — длительным испытаниям (см. таблицу и рис. 3).

Одним из основных показателей, характеризующих ТОТЭ, является его внутреннее сопротивление. Разброс значений испытанных ТОТЭ незначителен (см. таблицу), что говорит о достаточно высоком уровне воспроизводимости технологии изготовления. Уровень снимаемой мощности для ТОТЭ № 1 составлял: 0,22 Вт, через 17 часов испытаний — 0,44 Вт. Активация электродов — анода и катода — привела к снижению поляризационных потерь до 0,15 В и повышению уровня снимаемой мощности на начальном этапе испытаний до 0,53 Вт. Уровень удельной мощности и плотности тока на планарных ТОТЭ соответствует значениям, полученным на трубчатых ТОТЭ, что свидетельствует о низких электрических потерях на токосъемах данной конструкции ТОТЭ.

Активация электродов, снижает поляризационные потери ТОТЭ на 40—66 %, что соответственно увеличивает мощность ТОТЭ до 0,78 Вт. В процентном отношении это увеличение для ТОТЭ № 1 составило 72 % (от 0,44 до 0,77 Вт).

Обращают на себя внимание низкие значения U_x , полученные на планарных ТОТЭ. Статистические данные испытаний показывают, что на трубчатых ТОТЭ, где газовые полости надежно разделены конструктивно, U_x при температуре $T = 950$ °С достигает 1,05—1,07 В. Низкое значение U_x для планарных ТОТЭ, использованных в данной работе, связано с взаимодействием газов из-за недостаточной герметичности электродных полостей. Очевидно, что значения электрических характеристик ($P_{уд}, j$) планарных ТОТЭ должны быть выше полученных экспериментально (см. таблицу).

При значениях $r_{вн} = 0,212$ Ом и $\eta_{р,макс} = 178$ мВ (согласно данным таблицы, для времени испытания 168,89 ч) уровень удельных характеристик активированного ТОТЭ № 1 при $U_x = 1,05$ В составит: $P_{уд} = 76$ мВт/см², $j = 145$ мА/см². В этом случае, при рабочей площади электродов ~ 20 см² согласно конструкторской документации Р584—Л009.140 максимальная электрическая мощность единичного ТОТЭ составит $P_{макс} = 1,52$ Вт.

Значительное увеличение мощности ТОТЭ № 1, наблюдаемое при длительных испытаниях после 120-го часа испытаний, связано с тем, что в водород, подаваемый в катодную полость, в это время был добавлен аргон. Добавка более тяжелого газа, по-видимому, снижает перетекание газа из водородной полости, что повышает ЭДС и мощность ТОТЭ.

Тенденции повышения уровня поляризационных потерь в процессе длительных испытаний не установлено, что позволяет надеяться на то, что активация электродов имеет долговременный характер и сохраняет свой эффект в течение достаточно длительного времени.

В процессе испытаний наблюдалось некоторое снижение суммарных поляризационных потерь (от 130 до 110 мВ) и внутреннего сопротивления ТОТЭ (от 0,23 до 0,22 Ом). Электрические характеристики ТОТЭ к концу испытаний составили: $P_{макс} = 0,74$ —0,78 Вт; $j = 133$ —141 мА/см²; $P_{уд} = 65$ —69 мВт/см².

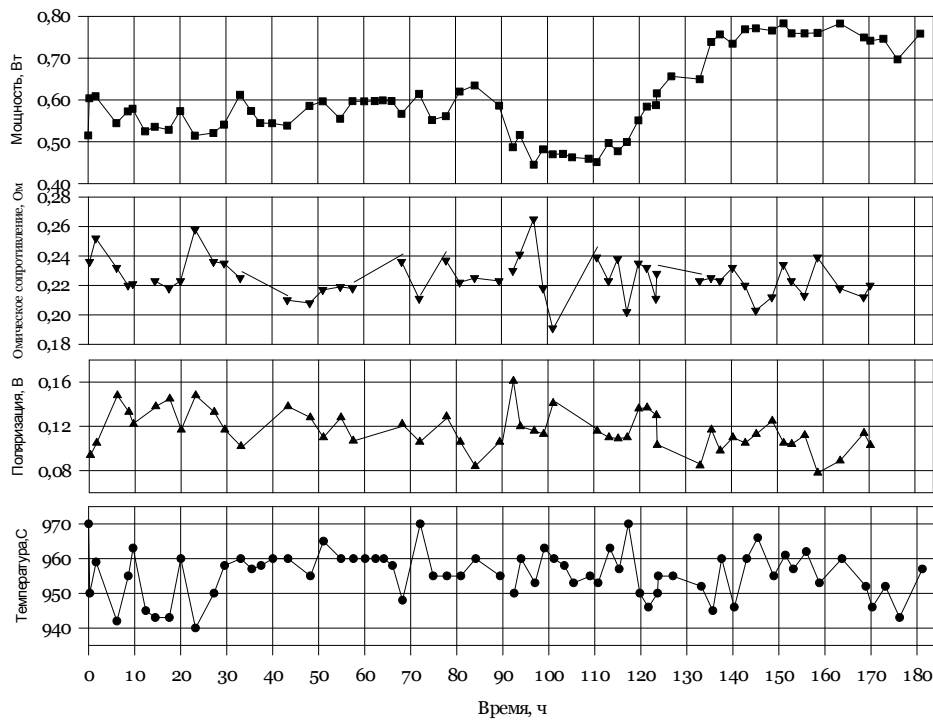


Рис. 3. Изменение характеристик ТОТЭ во времени при длительных испытаниях

3. ВЫВОДЫ

1. Разработана технология изготовления единичного топливного элемента, обеспечивающая воспроизводимые электрохимические характеристики.

Уровень электрохимических характеристик при температуре 950 °С составил:

$$P_{\max} = 0,44 \text{ Вт}; \quad j = 89,38 \text{ мА/см}^2; \quad P_{\text{уд}} = 38,9 \text{ мВт/см}^2; \quad \eta = 200 \text{ мВ}.$$

2. Активация электродов привела к снижению поляризационных потерь и соответствующему повышению характеристик до уровня:

$$P_{\max} = 0,74\text{—}0,78 \text{ Вт}; \quad j = 133\text{—}141 \text{ мА/см}^2; \\ P_{\text{уд}} = 65\text{—}69 \text{ мВт/см}^2; \quad \eta = 110\text{—}130 \text{ мВ}.$$

3. Положительный эффект активации электродов сохранился в течение 180 часов испытания.