

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КАТОДОМ НА НАРУЖНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАСЫПНЫМ АНОДНЫМ ТОКОСЪЕМОМ

В.В. Кулаев, В.Ф. Чухарев, М.В. Гречко, И.Г. Лукашенко, А.В. Устюгов

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

Разработан, изготовлен и испытан трубчатый ТОТЭ с катодом на наружной поверхности и засыпным анодным токосъемом (обратный ТОТЭ), имеющий более низкую (в 2—2,5 раза) трудоемкость изготовления по сравнению с трубчатым ТОТЭ с катодом на внутренней поверхности (прямой ТОТЭ). Приведены результаты измерений электрических и электрохимических характеристик обратных ТОТЭ, и дана оценка работоспособности различных составов электродных покрытий. Показано, что данная конструкция ТОТЭ обеспечивает увеличение мощности ТОТЭ за счет улучшения токосъема с анода. Активация электродов способствует снижению поляризационных потерь до уровня 0,19—0,23 В при токе 9,3—10,3 А.

Наряду с электрохимическими характеристиками, одним из факторов, определяющих пригодность того или иного ТОТЭ к широкому использованию в конструкциях ЭХГ, является трудоемкость его изготовления, а также возможность автоматизации и серийного производства в достаточных количествах.

В течение 1994—1996 годов в РФЯЦ — ВНИИТФ проходила отработку конструкция трубчатого ТОТЭ, особенностью которой является катод, находящийся на внутренней поверхности несущего твердого электролита YSZ, имеющего форму пробирки. Токосъем с катода осуществляется с помощью платиновых проводников диаметром 0,3 мм, проходящих через отверстия в твердом электролите и закрепленных с помощью высокотемпературного герметика, токосъем с анода выполнен из никелевой проволоки диаметром 0,2 мм.

Лучшими результатами для такого ТОТЭ являются характеристики, полученные в 1994 году, при этом ТОТЭ изготавливались совместно с ИВТЭ УрО РАН г. Екатеринбург. Пробирки из твердого электролита YSZ поставлялись Производственным объединением Чепецкого механического завода г. Глазов, изготовление анода из Со-кермета, установка и герметизация платиновых токосъемов выполнялись в РФЯЦ — ВНИИТФ, катод из MLS изготавливался в ИВТЭ УрО РАН. Испытания ТОТЭ проводились в ИВТЭ, мощность составила 2,2 Вт без активации электродов и 5,0 Вт с активацией. Стабильность электрических характеристик во времени не исследовалась.

С технологической точки зрения, данная конструкция являлась наиболее отработанной в РФЯЦ — ВНИИТФ, на нее выпущен комплект конструкторской и технологической документации.

Однако опыт изготовления ТОТЭ данной конструкции показал ряд ее недостатков, таких как:

- высокая трудоемкость изготовления ТОТЭ, связанная с необходимостью сверления отверстий в твердом электролите и последующей их герметизации для разделения газовых объемов в ТОТЭ, с нанесением и припеканием многослойного, достаточно значительного по величине слоя MLS (до 400 мкм) на внутреннюю поверхность пробирки из твердого электролита, с наличием проволочных токосъемов как с катодной, так и с анодной стороны;
- низкая надежность конструкции, которая проявляется в потере герметичности паяных соединений платиновых токосъемов с твердым электролитом на последующих после пайки операциях изготовления ТОТЭ и необходимости ремонта соединений перед установкой ТОТЭ в батарею;
- большой разброс характеристик ТОТЭ из-за нестабильного качества катода, что связано с техническими трудностями получения воспроизводимой технологии нанесения MLS на внутреннюю поверхность ТОТЭ и, как следствие, низкий (до 50 %) выход годных ТОТЭ.

Поэтому естественным является поиск других конструктивных решений ТОТЭ на основе трубчатого твердого электролита YSZ с целью устранения перечисленных конструктивных и технологических недостатков.

Одним из вариантов, привлекающих внимание своей сравнительной простотой в изготовлении, является вариант ТОТЭ с катодом на наружной поверхности пробирки из несущего YSZ, названный обратным ТОТЭ. Анод расположен на внутренней поверхности пробирки твердого электролита, катод — на наружной поверхности, токосъем с анода осуществляется с помощью засыпки из гранулированного Ni–кермета и трубки из никеля или меди (рис. 1). Металлическая трубка одновременно выполняет функцию подвода топлива в анодное пространство ТОТЭ. Токосъем с катода осуществляется с помощью платиновой проволоки диаметром 0,3 мм.

Конструкция обратного ТОТЭ по своей трудоемкости в 2—2,5 раза ниже, чем конструкция прямого ТОТЭ, т. к. исключены отверстия в твердом электролите, а наиболее трудоемкий в изготовлении катод вынесен на наружную поверхность пробирки. Нанесение и припекание анода на внутреннюю поверхность пробирки из твердого электролита технологических трудностей не вызывает, поскольку удельная масса анода в 5—6 раз меньше, чем у катода и составляет 20—25 мг/см².

1. МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ ОБРАТНОГО ТОТЭ

1.1. Конструкция обратного ТОТЭ

Анодный токосъем представлял собой засыпку из гранулированного никель–кермета. Состав кермета — 80 масс. % Ni + 20 масс. % YSZ, размеры гранул 0,5—1,0 мм (см. рис. 1 и табл. 1). Перед засыпкой в ТОТЭ гранулированный Ni–кермет восстанавливался в токе водорода при температуре 900 °С.

В качестве анодного токовывода, а также трубки подвода топлива использовалась медная трубка с наружным диаметром 4 мм и толщиной стенки 1 мм. Наружная поверхность трубки, контактирующая с засыпкой, покрывалась гальваническим никелем.

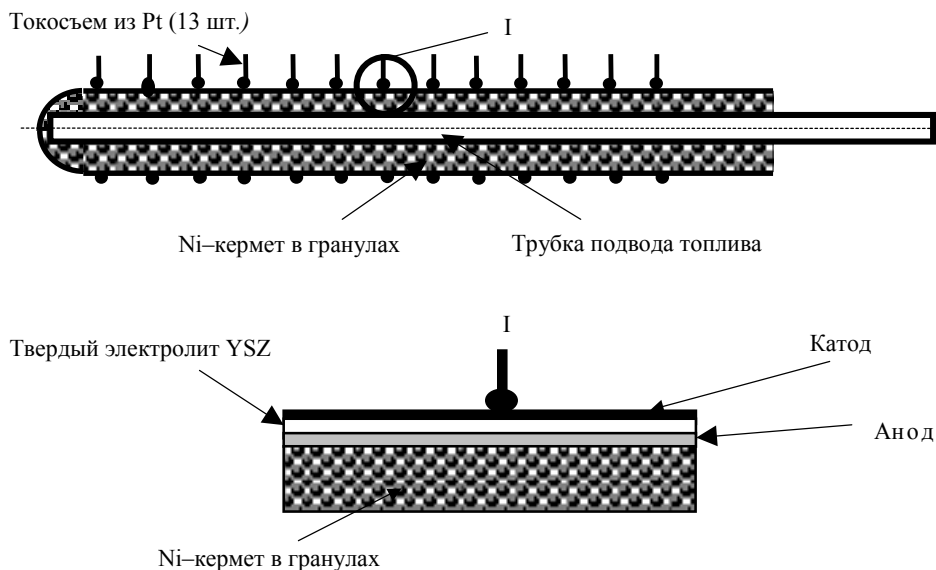


Рис. 1. Схема обратного ТОТЭ

Таблица 1

Материалы электродов ТОТЭ

№ образца	Анод	Катод
1	платина	платина
2	Ni-кермет	платина
3	Со-кермет	платина
4	платина	MLS
5	Со-кермет	MLS

Результаты испытаний ТОТЭ с неактивированными электродами говорят о том, что поляризация электродов являлась слишком высокой (420 мВ при токе 4,1 А) и, соответственно, максимальная мощность ТОТЭ составляла всего 1,9 Вт. Поэтому в данном исследовании перед проведением испытаний электроды ТОТЭ были активированы для снижения поляризационных потерь. Активация электродов осуществлялась пропиткой электродов спиртовыми растворами нитратов церия и празеодима с последующей сушкой.

Исследования проводились на ТОТЭ № 1—5, изготовленных с разными составами анода и катода (табл. 1).

1.2. Методика испытаний

Схема установки для испытания приведена на рис. 2. В качестве топлива использовали водород технической ГОСТ 3028–80. В качестве окислителя — воздух сжатый ГОСТ17433–80.

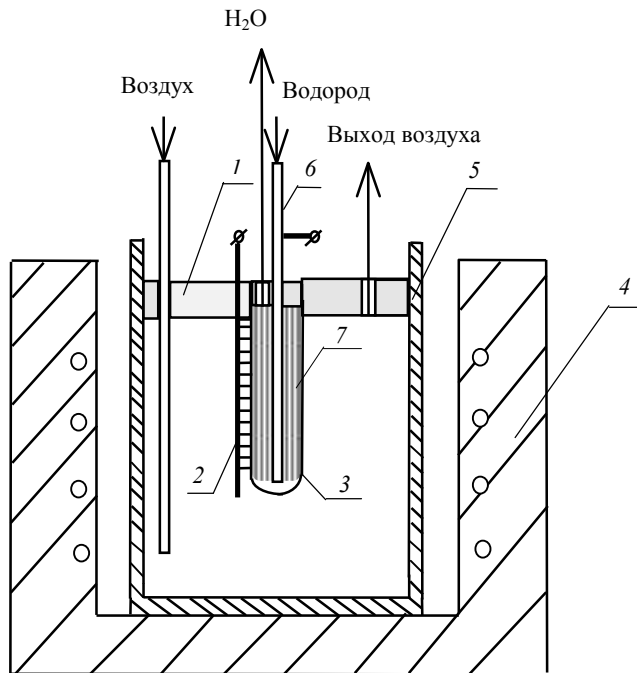


Рис. 2. Схема установки для испытания:

- | | |
|-------------------------|---------------------------------|
| 1 — крышка; | 2 — токосъемная шина; |
| 3 — топливный элемент; | 4 — электронагревательная печь; |
| 5 — реактор; | 6 — медная трубка; |
| 7 — засыпка (Ni-кермет) | |

В процессе испытания измерялось (табл. 2, рис. 3):

- напряжение разомкнутой цепи — U_0 , В;
- температура испытания, °С;
- время работы ТОТЭ, ч;
- суммарная поляризация электродов (определялась осциллографическим методом), В.

По результатам измерений расчетным путем определялось внутреннее сопротивление ТОТЭ по формуле

$$r = \frac{(U_0 - U - \eta)}{I},$$

где U_0 — напряжение разомкнутой цепи, В; U — напряжение на нагрузке, В;
 η — суммарная поляризация электродов, В; I — ток в цепи, А.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Таблица 2

Поляризационные потери на электродах ТОТЭ

№ ТОТЭ	τ , ч : мин	T , °С	U_0 , В	I , А	U , В	η , В	r , Ом
1	1:20	950	1,06	10,20	0,52	0,22	0,030
2	0:00	955	1,07	11,20	0,45	0,22	0,035
	12:23	950	1,09	10,30	0,40	0,22	0,044
	16:43	958	1,07	6,70	0,60	0,17	0,044
	19:03	1000	1,07	11,20	0,41	0,20	0,040
3	0:00	950	1,06	11,50	0,60	0,14	0,028
	1:03	950	1,05	11,10	0,57	0,13	0,032
	2:43	952	1,05	11,00	0,50	0,13	0,038
	11:38	950	1,08	9,05	0,49	0,18	0,044
	16:33	950	1,08	9,00	0,51	0,17	0,044
	19:03	957	1,09	11,4	0,40	0,19	0,044
4	0:48	955	1,06	9,35	0,61	0,19	0,028
	3:21	953	1,07	10,40	0,53	0,22	0,031
	5:57	953	1,05	10,30	0,52	0,21	0,031
	10:40	956	1,05	9,90	0,49	0,25	0,031
	14:10	960	1,05	9,62	0,55	0,26	0,025
5	0:00	950	1,05	9,60	0,67	0,12	0,026
	3:15	947	1,07	9,45	0,63	0,17	0,028
	7:00	950	1,07	9,10	0,61	0,17	0,031
	16:10	950	1,06	9,30	0,48	0,29	0,031
	19:05	950	1,06	8,95	0,62	0,16	0,031

Примечание. τ — время после выхода на рабочий режим (температура 950 °С).

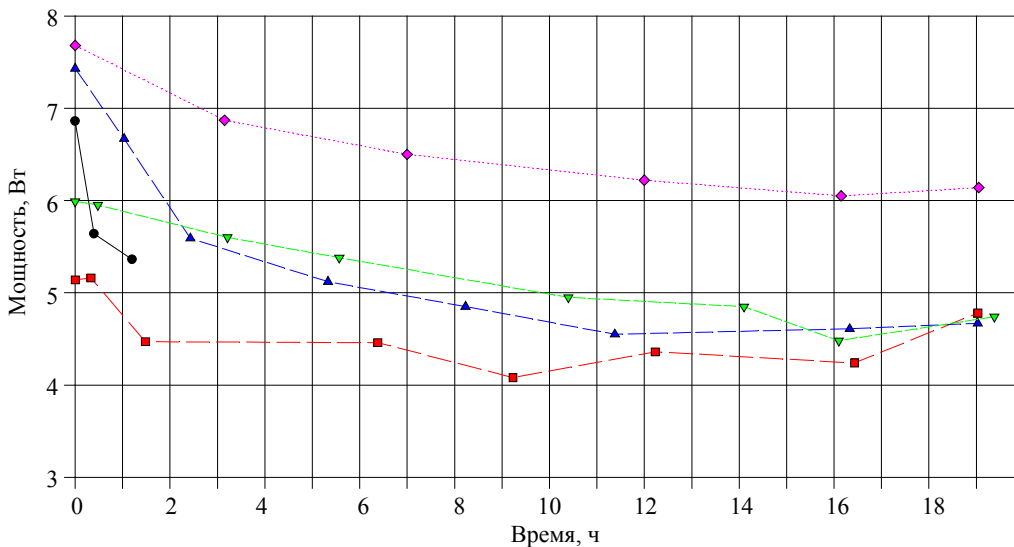


Рис. 3. Временные зависимости максимальной мощности ТОТЭ № 1—5:

—●— ТОТЭ № 1 —■— ТОТЭ № 2 —▲— ТОТЭ № 3 —▼— ТОТЭ № 4 —◆— ТОТЭ № 5

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Все пять ТОТЭ с обратным расположением электродов показали достаточно высокий уровень электрических характеристик (после их стабилизации во времени):

$$P = 4,2—6,1 \text{ Вт}; \quad P_{\text{уд}} = 80—116 \text{ мВт/см}^2; \quad j = 172—238 \text{ мА/см}^2.$$

2. Активация электродов позволила снизить поляризационные потери до $\eta = 0,19—0,23 \text{ В}$ при токе $9,3—10,3 \text{ А}$, уровень внутреннего сопротивления ТОТЭ при этом составил $0,026—0,044 \text{ Ом}$. На неактивированном ТОТЭ поляризация составила: $\eta = 0,42 \text{ В}$ при токе $4,1 \text{ А}$.

3. Значения максимальной мощности на всех пяти ТОТЭ были получены в течение первых 30 минут после выхода на рабочий режим при испытаниях ТОТЭ и они составили:

$$P_{\text{max}} = 5,2—7,7 \text{ Вт}; \quad P_{\text{уд. max}} = 97—145 \text{ мВт/см}^2; \quad j_{\text{max}} = 172—323 \text{ мА/см}^2.$$

4. На ТОТЭ № 2—5 отмечено снижение характеристик во времени и стабилизация их на определенном уровне после $1,5—12$ часов испытаний (см. рис. 3). Объяснение причин этого снижения требует проведение дальнейших исследований.

5. Максимальные характеристики получены на ТОТЭ № 5 с катодом из MLS и анодом из Со-кермета:

$$P_{\text{max}} = 7,7 \text{ Вт}; \quad P_{\text{уд. max}} = 145 \text{ мВт/см}^2; \quad j = 323 \text{ мА/см}^2.$$

4. ВЫВОДЫ

1. Разработана, изготовлена и испытана конструкция ТОТЭ с катодом на наружной поверхности и засыпным анодным токосъемом.
2. Применение засыпного токосъема позволяет снизить трудоемкость изготовления ТОТЭ в 2—2,5 раза и повысить мощность ТОТЭ.
3. Подтверждение работоспособности засыпного токосъема позволяет приступить к разработке конструкции ТОТЭ с токосъемами, в которых не используются драгоценные металлы.
4. Активация электродов привела к снижению поляризационных потерь до уровня 0,19—0,23 В при токе 9,3—10,3 А и повышению мощности ТОТЭ.