

УДК 66.087

ИСТОЧНИКИ ТОКА ЗЭП ОАО «УЭХК»

Д.Г. Кондратьев / В.И. Матрёнин / Б.С. Поспелов / А.С. Стихин / И.В. Щипанов
ОАО «Уральский электрохимический комбинат»

ОАО «Уральский электрохимический комбинат» (входит в Топливную компанию Росатома «ТВЭЛ») — крупнейшее в мире предприятие по обогащению урана, научный потенциал которого позволяет поддерживать современный мировой уровень эксплуатируемой техники, технологии, качества продукции, успешно конкурировать на внешнем рынке. За годы работы на предприятии создан ряд современных производств. Так, на Заводе электрохимических преобразователей (ЗЭП) ОАО «УЭХК» были разработаны электрохимические генераторы на базе топливных элементов (ТЭ) для советской Лунной программы и космического корабля «Буран»; один из никель-водородных аккумуляторов уже 12-й год обеспечивает функционирование спутника связи «Ямал-100», производятся никелевые и кобальтовые порошки, ленты и электроды для никель-кадмиевых аккумуляторов, аккумуляторы, батареи аккумуляторов, металлокерамические фильтры для очистки воздуха помещений и технологических газов в атомной промышленности и народном хозяйстве.

Работы по водородно-кислородным ТЭ ведутся на ЗЭП с 60-х годов прошлого века. Организация промышленного выпуска электрохимических энергоустановок на подобных ТЭ электрохимических генераторов (ЭХГ) и их внедрение в различные отрасли народного хозяйства позволят практически решить серьезные экологические проблемы, связанные с вредными выбросами энергоустановок, использующих различные типы двигателей внутреннего сгорания (ДВС), включая автомобили. Как теперь известно, это обусловлено тем, что продуктами работы ЭХГ являются электричество, тепло и чистая вода. В передовых промышленно развитых странах эта проблематика определена как постепенный переход к водородной энергетике и на ее решение выделяются миллиарды долларов.

В области использования ЭХГ на автомобилях в настоящее время намечается некоторый спад заинтересованности. Так, в докладе DOE (Министерство энергетики США) за 2010 год указывается, что в 2011 году основное внимание будет уделено не ЭХГ для автомобилей, а источникам тока на ТЭ для источников бесперебойного питания и грузоподъемных механизмов [1]. Многие же автомобильные фирмы начали заниматься гибридными источниками энергии, использующими ДВС и аккумуляторы. Это

Таблица 1. Ресурс полимерных ТЭ при работе в циклическом режиме (по данным DOE)

	2001	2004	2005	2007	2009	2010
2001	1000		2000			5000
2004		1000	2000			5000
2005			1000			5000
2007				> 500*	2000	
2009					1200	

*Состояние по DOE, опубликовано в докладе на семинаре по ТЭ (Fuel Cell-2007) в Сан-Антонио (США), октябрь 2007.

достигнутый ресурс, ч
прогнозируемый ресурс, ч

не значит, что работы по ЭХГ для автомобилей прекращены. Эти работы продолжаются; DOE внимательно следит за результатами. Разработчики медленнее, чем хотелось бы, но продвигаются вперед.

В ЧЕМ ПРИЧИНЫ СПАДА ИНТЕРЕСОВ?

С технической точки зрения это, прежде всего, связано с низкими ресурсными возможностями ТЭ с полимерным электролитом при работе в условиях циклических нагрузок, характерных для автомобильного транспорта, что, в свою очередь, обусловлено высокой коррозией платинового катализатора и его углеродного носителя на катоде при низких нагрузках (низких плотностях снимаемого тока) [2].

В табл. 1, по данным докладов DOE, подготовленных в разные годы, представлены ресурсные возможности ЭХГ, достигнутые к определенному году.

С экономической точки зрения стоимость ЭХГ для широкого применения в автомобильном транспорте остается слишком высокой.

Несмотря на это, разработки в этом направлении продолжаются и будут продолжаться. И это правильно. Одновременно мы предлагаем рассмотреть альтернативный вариант — использование в ЭХГ для автомобилей щелочных матричных ТЭ.

НА ЧЕМ ОСНОВАНО ЭТО ПРЕДЛОЖЕНИЕ?

На рис. 1 показано снижение напряжения щелочного матричного ТЭ при плотности тока 500 mA/cm^2 в процессе испытаний по циклическому графику нагрузки, который приведен здесь же. Испытания проводились на ЭХГ «Фотон» при питании его обычными баллонными водородом и кислородом, содержащими некоторое количество CO_2 , CO и CH_4 .

Напряжение за 5 тыс. часов усредненного ТЭ снизилось на ~130 мВ. 75% этих потерь было возвращено при перезаправке ЭХГ чистым электролитом.

Верхняя прямая линия аппроксимирует снижение напряжения щелочного матричного ЭХГ при работе на водороде и кислороде, не имеющих углеродосодержащих примесей.

Кроме этого, на ЗЭП разработан новый катализатор для катода на основе золота (без использования платины), который при испытаниях в составе 5 кВт батареи в течение 10 тыс. часов в циклическом режиме при незначительно более низкой вольт-амперной характеристике (по сравнению с платиновым катализатором) показал чрезвычайно высокую коррозионную устойчивость — в матричном электролитоносителе были обнаружены только следы золота [3].

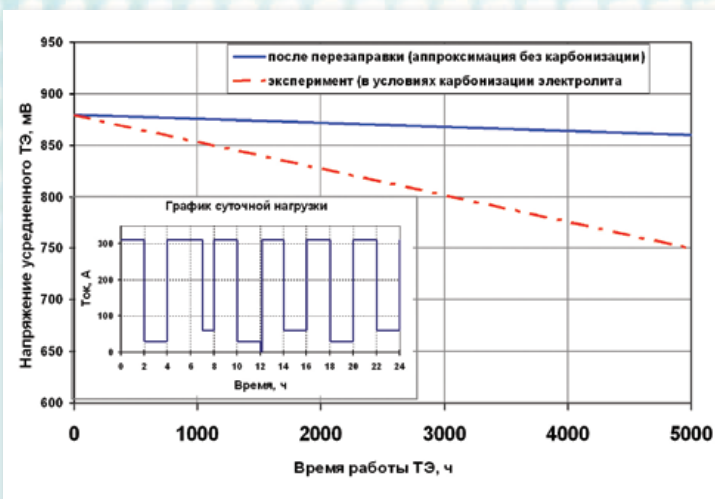


Рисунок 1. Изменение напряжения БТЭ (ЩТЭ, 10 кВт) во времени при $j = 500 \text{ mA/cm}^2$

Основным недостатком щелочных ТЭ является карбонизация щелочного электролита — взаимодействие воздуха с углекислым газом. Сотрудниками Завода электрохимических преобразователей УЭХК разработан малоэнергоемкий новый непрерывный способ очистки воздуха от CO_2 .

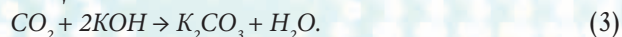
Этот способ заключается в использовании процессов, протекающих в так называемом «кислородном электрохимическом насосе» [4], когда на электроды в щелочном электролите подается напряжение, при этом на катоде кислород будет поглощаться по реакции:



а на аноде выделяться:



Если же теперь в катодную камеру подать вместо кислорода воздух, то вместе с электрохимической реакцией поглощения кислорода пойдет реакция карбонизации электролита. Как показано в работе [4], эта реакция скорее всего носит химический характер, поскольку карбонизация имеет место при наличии CO_2 как в водородной камере, так и в кислородной, т. е. процесс карбонизации не зависит от потенциала:



На аноде же в этом случае начнется выделение CO_2 по реакции:





Рисунок 2. Автомобиль на топливных элементах «Антэл-1»



Рисунок 3. Автомобиль на топливных элементах «Антэл-2»

Поглощение и выделение CO_2 в таких условиях подтверждено экспериментально. Анализ электролита в элементах модуля-очистителя после его работы по очистке воздуха от CO_2 показал наличие в нем только KOH и K_2CO_3 .

Возможность использования такого электрохимического модуля в процессе непрерывной очистки воздуха совместно с батареей ТЭ также подтверждена экспериментально. В настоящее время готовятся исходные данные для конструкторской проработки модуля и ведутся эксперименты, направленные на уменьшение габаритов модуля-очистителя за счет увеличения поверхности контакта воздуха с электролитом.

Поскольку карбонизация электролита за счет поглощения CO_2 из воздуха считается основным недостатком щелочных топливных элементов, использование разработанного метода очистки воздуха от углекислого газа позволяет щелочным топливным элементам составить весьма серьезную конкуренцию топливным элементам с полимерным электролитом практически во всех областях их применения.

В начале текущего века нами совместно с ОАО «АВТОВАЗ» были начаты работы по испытанию щелочных ЭХГ на автомобилях ВАЗа. «НИВА» была оснащена водородно-кислородным ЭХГ (рис. 2), а ВАЗ-2112 водородно-воздушным (рис. 3). Автомобили смогли пробежать первые километры, однако, к сожалению, работы были прекращены из-за извест-

ных экономических трудностей. Считаем, что эти работы необходимо продолжить.

В период 2006–2009 гг. на ОАО «УЭХК» была проведена разработка топливного элемента площадью 700 см^2 (ТЭ700), в основу конструкции которого были заложены надежно зарекомендовавшие технические решения, использованные в ЭХГ «Фотон» [5].

Увеличение рабочей площади в четыре раза, а также постановка задачи снижения стоимости батареи ТЭ и увеличения ее удельных характеристик внесли свои коррективы в конструкцию и технологические подходы изготовления ТЭ700. Так были разработаны буферный слой водородного электрода из более дешевого карбонильного никелевого порошка вместо оксалатного, новая технология изготовления электродных подложек, позволяющая организовать процесс их производства в непрерывной «бесконечной» ленте. Кроме того, разработано серебряное покрытие кислородных электродных подложек и биполярной рамки вместо золотого, что позволило снизить стоимость, в том числе за счет исключения трудоемких операций по золочению. Также уменьшена толщина никелевой ленты биполярной рамки с $0,15 \text{ мм}$ (ТЭ176) до $0,06 \text{ мм}$ (ТЭ700), чем значительно были снижены масса и стоимость последней. С целью снижения массы и габаритных размеров батареи топливных элементов (БТЭ) уменьшена толщина водородного и кислородного электродов и электролитносителя. Соответственно толщина ТЭ700 составила $1,65 \text{ мм}$ против $2,4 \text{ мм}$ для ТЭ176 («Фотон»). Кроме того, результатом разработки является сокращение в четыре раза (с 40 до 10 мг/см^2) расхода металлов платиновой группы (платины и родия) на единицу рабочей площади без ухудшения активности электродов. Новым конструкторским решением БТЭ700 является применение среднего фланца, через который осуществляется раздача реагентов и теплоносителя и на котором располагаются силовые выводы. Разработка среднего фланца позволила провести последовательную коммутацию топливных элементов в БТЭ до напряжения 450 В . Проведена разработка конструкторской и технологической документации на комплектующие щелочного матричного топливного элемента с рабочей поверхностью 700 см^2 и на ключевые комплектующие БТЭ (концевые пластины, средний фланец, шпильки, токовыводы и т.д.). Было спроектировано, изготовлено, модернизировано более 150 позиций оснастки, стандартного и нестандартного оборудования, позволяющих вести технологические процессы для деталей большего диаметра (до 330 мм). Подготовленное таким образом опытное производство с целью проведения

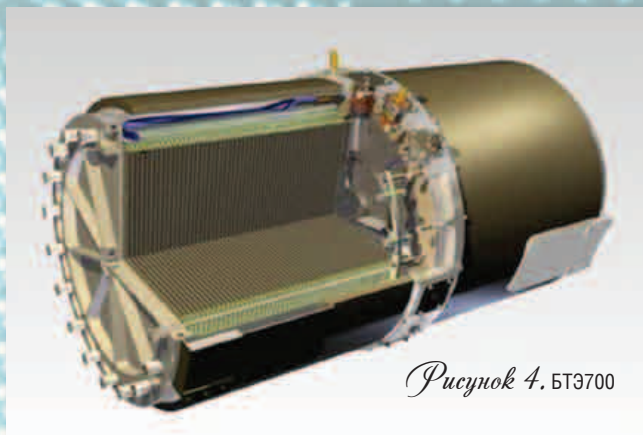


Рисунок 4. БТЭ700

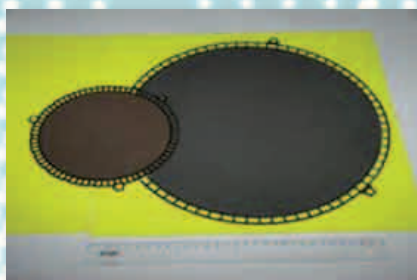


Рисунок 5.
Биполярные электроды с рабочей площадью 176 см² и 700 см²

ОКР для подтверждения расчетных операционных параметров без дополнительных капиталовложений позволяет изготавливать две полноформатные (до 400 шт. ТЭ) БТЭ в год (рис. 4).

Для сравнения на рис. 5 показаны биполярные электроды для батарей с ТЭ176 (ЭХГ «Фотон») и ТЭ700.

В настоящее время батарея ТЭ700 изготовлена и проходит испытания.

Разработчики понимают, что 10 мг/см² платины (25,2 г Pt/кВт) — это, конечно, много. Поэтому в настоящее время ведутся работы по выбору углеродного носителя и способов его подготовки к нанесению катализатора. В настоящее время в экспериментах на малоформатных ТЭ (50 см²) при навесках 0,5 мг Pt/см² (1,26 г Pt/кВт) на аноде и ~1,0 мг/см² (2,52 г/кВт) катализатора на основе золота на катоде получены вполне приемлемые вольт-амперные характеристики ТЭ. Работы в этом направлении продолжаются.

Одновременно сегодня ведутся работы по замене асбеста в пористом матричном электролитонесителе на другой материал. Создано матричное полотно с использованием полисульфона и гидроокиси магния, характеристики ТЭ с использованием этого полотна практически не отличаются от характеристик ТЭ с асбестовым электролитонесителем.

Работы по щелочным ТЭ продолжаются в направлении создания энергоустановок специального на-

значения (например, для ВМФ и космоса), а также в направлении создания источников бесперебойного (аварийного) питания. Последнее направление для щелочных ТЭ считаем наиболее перспективным, тем более, что у нас есть опыт хранения в течение 20 лет, причем хранения без какого-либо обслуживания и без какой-либо потери исходных характеристик.

Надеемся на возобновление работ с АВТОВАЗом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. FY 2010 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program. U.S.DOE. American Recovery and Reinvestment Act Activities. P. 1437–1442.
2. FY 2010 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program. U.S.DOE. Characterization of Fuel Cell Materials. P. 680–685.
3. Изделие «Кристалл»-27» ЭХГ. Пояснительная записка к техническому проекту, 2004 г.
4. Большаков К.Г., Кондратьев Д.Г., Матрёнин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С., Потанин А.В., Стихин А.С., Шихов Е.Г., Щипанов И.В. Электрохимический способ очистки воздуха от CO₂ / Электрохимическая энергетика, 2009 г. Т.9. № 3. 147–151.
5. Баженов М.Д., Громов В.В., Матрёнин В.И., Кондратьев Д.Г., Стихин А.С., Поспелов Б.С., Щипанов И.В. Результаты разработки щелочного топливного элемента для энергоустановок большой мощности / Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике. М., 2009 г.
6. Fuel Cell for Transportation FY 2001 Progress Report.
7. Hydrogen Fuel Cell & Infrastructure Technologies Program (Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan), January 2005. P. 3–71.
8. Hydrogen Fuel Cell & Infrastructure Technologies Program (Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan), January 21, 2006. P.3.4–12.
9. Wipke K., Sprick S., Thomas Y., Kurtz J., Garbak J. «Fuel Cell Vehicle Learning Demonstration: First-Generation Vehicle Results and Factors Affecting Fuel Cell Degradation, 2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, Abstracts for Oral Presentations, 2007. 124 p.
10. FY 2009 Progress Report for the DOE Hydrogen Program. U.S. DOE.