

12

## **Повышение эффективности металловоздушного источника тока при работе в импульсно-периодическом режиме**

© М.И. Даниелян, К.С. Кулаков, С.Л. Кулаков,  
В.Л. Туманов, М.Е. Компан

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
НИК „Новые энергетические проекты“, Москва  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

*Поступило в Редакцию 6 января 2007 г.*

Сообщается о достижении значительного (в 1.4 раза) повышения средней мощности, снимаемой с химического источника тока, за счет импульсно-периодического манипулирования нагрузкой источника тока. Приведены схема, использованная для создания импульсной нагрузки, и примеры регистрируемых зависимостей. Обсуждаются механизмы, обеспечивающие повышение мощности источника тока.

PACS: 82.47.Cb, 84.30.Ng.

Продолжающийся поиск глобальных решений в области обеспечения энергией [1] не сделал менее актуальным поиск новых эффективных решений в традиционных областях энергетики. В том числе продолжаются разработки в области новых химических источников тока, особенно в области топливных элементов (ТЭ).

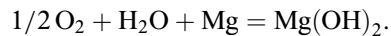
Ограниченный набор ЭДС существующих источников тока и их батарей не соответствует широкому спектру напряжений питания, требующихся для различных устройств. Традиционным путем преодоления этого несоответствия является использование преобразователей напряжения, как правило, повышающих преобразователей. При этом для достижения эффективного преобразования параметры устройства-преобразователя должны оптимизироваться под конкретный тип источника тока, что требует детального знания параметров.

Само функционирование источника также может зависеть от взаимодействующего с ним преобразователя напряжения. Нетривиальным является утверждение, что возможно повышение средней мощности при оптимизированных режимах работы системы источник–преобразователь. В данной работе будут изложены результаты опытов, позволивших увеличить средние мощности, снимаемые с металловоздушного элемента при импульсном режиме.

Общеизвестно, что источник питания отдает во внешнюю нагрузку максимальную мощность в случае, когда величина внешней нагрузки равна внутреннему сопротивлению источника. Повышающее преобразование напряжения осуществляется с использованием высокочастотного преобразования, поэтому для оптимального согласования источника и преобразователя необходимо знание внутреннего сопротивления источника на различных частотах. Подобные данные для ТЭ отсутствуют в литературе. Изучение частотной зависимости внутреннего сопротивления металловоздушного источника тока привело к описываемым результатам.

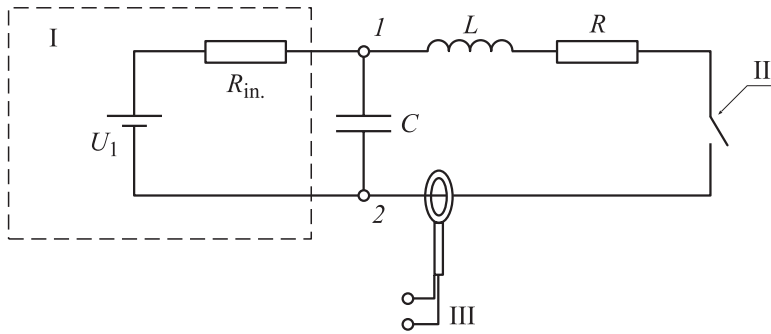
Эксперименты проводились с металловоздушным топливным элементом с магниевым анодом. В качестве электролита использовался 15%-ный раствор NaCl в воде. Рабочие площади катода (газодиффузионный электрод) и анода составляли по  $240 \text{ cm}^2$ , а расстояние между катодом и анодом — 5 мм.

Токообразующая реакция, ответственная за появление ЭДС в таком элементе, — образование гидроксида магния

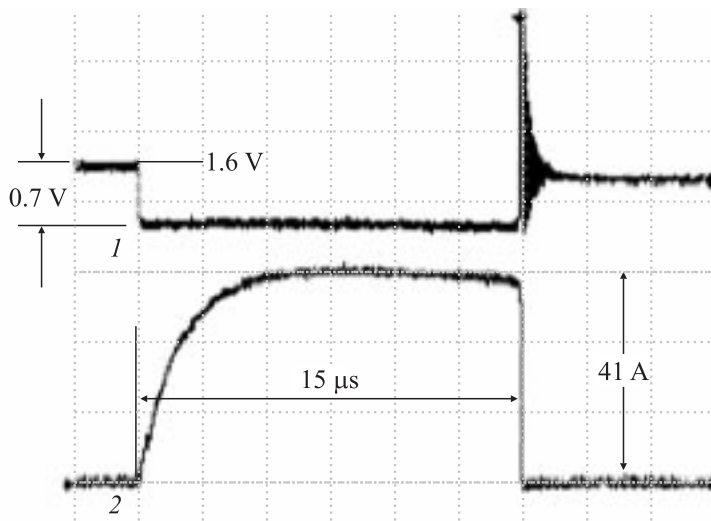


Термодинамически ЭДС такого элемента должна составлять 2.74 V; реально даже без внешней нагрузки напряжение на клеммах такого элемента  $U_1 = 1.4\text{--}1.7 \text{ V}$  ( $U_1$  — напряжение разомкнутой цепи) [2].

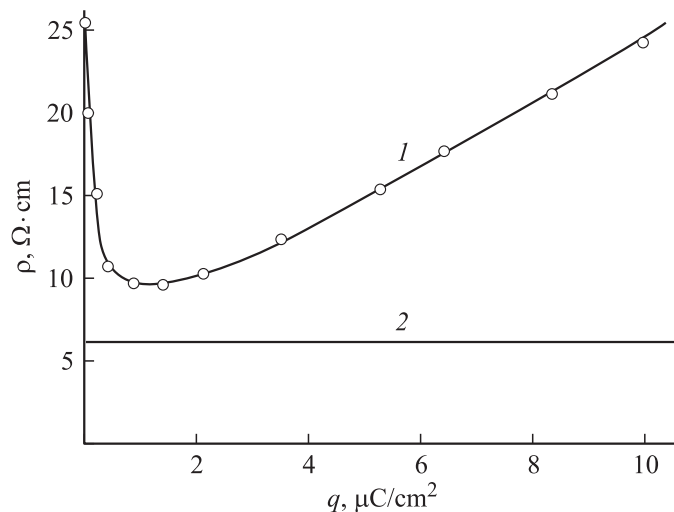
В первой серии экспериментов исследовалось внутреннее сопротивление ТЭ при однократном импульсном нагружении. Напряжение и ток в цепи ТЭ (рис. 1) регистрировались двухканальным цифровым осциллографом с полосой 100 МГц. Использование такого прибора позволяло без искажения регистрировать фронты переходных процессов и с достаточной точностью определять амплитуды одиночных импульсных сигналов. Величина внутреннего сопротивления источника тока рассчитывалась по отношению величин сигналов напряжения и тока на плоских вершинах импульсов (рис. 2).



**Рис. 1.** Схема эксперимента: I — металловоздушный элемент; II — управляемый ключ,  $R = 3 \text{ m}\Omega$ ; III — датчик тока (пояс Роговского);  $C, L$  — эффективные суммарные емкость и индуктивность контура,  $C \approx 50 \text{ pF}$ ,  $L \approx 40 \text{ nH}$ . Измеритель напряжения подключался к точкам 1 и 2.



**Рис. 2.** Примеры осциллограмм импульсных процессов. Осциллограммы напряжения 1 и тока 2 показаны с типичными использовавшимися временными и амплитудными значениями. Временное разрешение используемых электрических датчиков составляло не более  $10^{-8} \text{ s}$ .



**Рис. 3.** Зависимость внутреннего сопротивления ТЭ от протекшего заряда в области минимума (данные приведены в пересчете на среднеобъемное удельное сопротивление для удобства сравнения с удельным сопротивлением электролита). Кривая 1 — металловоздушный ТЭ, горизонтальная прямая 2 указывает уровень удельного сопротивления электролита (15% NaCl в воде). Длительность исследованных импульсов варьировалась от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  s.

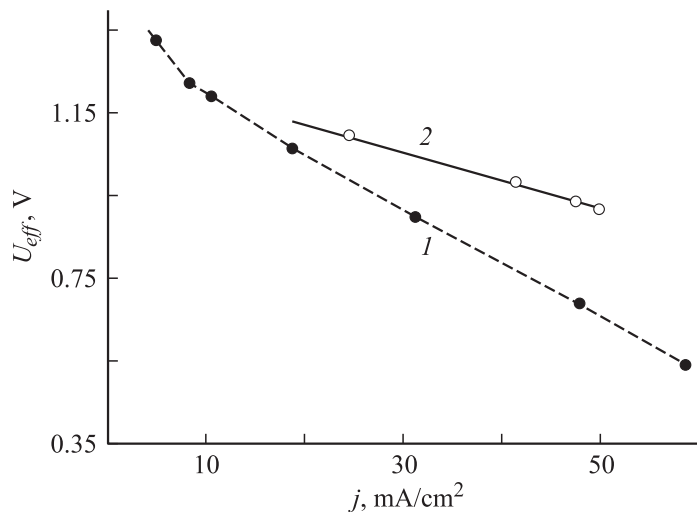
Было обнаружено, что определенное таким образом внутреннее сопротивление ячейки имеет четко выраженный минимум в зависимости от длительности импульса тока. Поскольку объект исследования (металловоздушный ТЭ) является в действительности сложной электрохимической системой, внутреннее сопротивление дополнительно исследовалось для различных (по длительности и амплитуде) значений нагрузочного тока. Оказалось, что зависимость от нескольких параметров в данном случае может быть описана единообразно — как зависимость от величины перенесенного в токовом импульсе электрического заряда. При этом минимум зависимости внутреннего удельного сопротивления от поверхностной плотности протекшего заряда ( $\rho = \rho(q)$ ), вне зависимости от параметров токового импульса (длительность исследованных импульсов варьировалась от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  s) находился в интервале значений  $1.5\text{--}2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (рис. 3). Предельные

величины, достигнутые в экспериментах, составили: плотность тока  $j = 170 \text{ mA/cm}^2$ , минимальное значение величины внутреннего сопротивления  $\rho_{\min} = 1.6 - 2 \cdot 10^{-2} \Omega$ , максимальная скорость нарастания плотности тока —  $(\frac{1}{S} \frac{dI}{dt})_{\max} = 0.83 \cdot 10^5 \text{ A/(s} \cdot \text{cm}^2)$  [3]. Отметим, что найденная величина внутреннего сопротивления достаточно близка к той, которая была бы обусловлена просто объемной проводимостью использовавшегося электролита, составлявшей  $\sigma = 0.16 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при условиях эксперимента.

Существование минимума сопротивления при малых длительностях токовых импульсов было подтверждено измерениями частотной зависимости импеданса источника. Широкий минимум в зависимости модуля импеданса от частоты наблюдался в области частот порядка  $10^5 \text{ Hz}$ . Величина модуля импеданса в минимуме оказалась примерно на два порядка меньше импеданса на низких (субгерцовых) частотах. Фаза импеданса в области минимума проходит через нулевые значения. В совокупности это означает, что в указанной частотной области отдача мощности характеризуется низким, порядка десятка  $\text{m}\Omega$  чисто активным внутренним сопротивлением и что максимальная отдача мощности источником в этой частотной области была бы именно на таком сопротивлении нагрузки.

Заметим, что собственное ЭДС ( $U_1$ ) элемента — величина постоянная и для реализации съема мощности на высокой частоте необходимо использовать модуляцию какой-то другой величины. Нами использовалась модуляция нагрузки. Поскольку при гармонической модуляции значительная часть мощности обязана выделяться на модулирующем элементе, была применена импульсно-периодическая модуляция нагрузки, при которой модулирующий элемент работал в ключевом режиме. Ключевым элементом (УК на рис. 1, а) являлся полевой транзистор с низким сопротивлением в открытом состоянии ( $2 - 4 \text{ m}\Omega$ ).

ВАХ для стационарного и импульсно-периодического режимов работы приведены на рис. 4. На графике приводятся средние величины напряжения и плотности тока, параметры импульса тока выбирались из условия  $\rho = \rho_{\min}$ . Из рисунка видно, что в области линейной части нагрузочной характеристики наклон кривой для импульсно-периодического режима существенно меньше, чем у стационарной нагрузочной кривой. При средних плотностях тока более  $40 \text{ mA/cm}^2$  средняя величина напряжения на источнике для импульсного режима более чем в 1.4 раза выше, чем напряжение на нем при постоянной



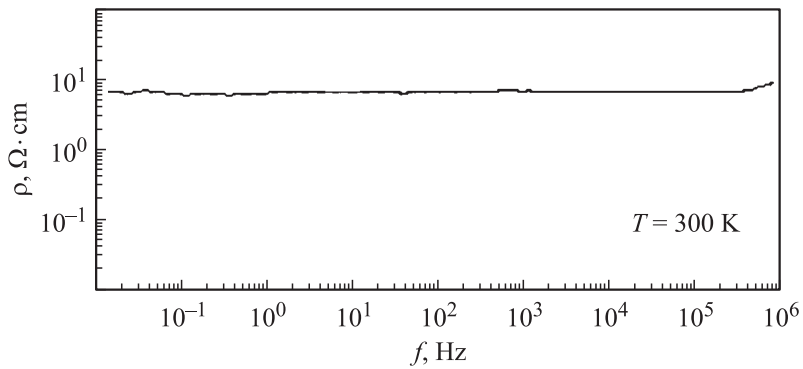
**Рис. 4.** ВАХ металлвоздушного элемента для стационарного 1 и импульсно-периодического 2 режимов. При построении кривой 2 использованы средние величины напряжения и плотности тока ТЭ, параметры токового импульса соответствовали значению  $\rho_{\min}$  (рис. 3).

нагрузке (кривые 2 и 1 на рис. 3 соответственно). Данные на рис. 3 являются прямым доказательством того, что использовавшийся тип ТЭ действительно отдает повышенную мощность при соответствующей организации импульсно-периодического режима нагрузки.

Полученные результаты достаточно неожиданны с точки зрения существующих представлений электрохимии. Основной результат — увеличение снимаемой мощности — в рамках использовавшегося подхода является следствием уменьшения внутреннего сопротивления ТЭ в определенном частотном диапазоне, т. е. типично нелинейным явлением. На это же, в соответствии с существующими представлениями, указывает и более пологий наклон нагрузочной кривой для импульсного режима исследовавшегося ТЭ.

Рассмотрим одну из возможных причин уменьшения внутреннего сопротивления ТЭ на высоких частотах.

Достаточно очевидная возможная причина — смена механизма ионной проводимости. Транспорт ионов — один из обязательных



**Рис. 5.** Измеренная зависимость удельного сопротивления электролита (15% NaCl в воде) от частоты. Небольшое увеличение в области  $10^6$  Hz — вклад неполной компенсации индуктивности в схеме.

процессов, присутствующих во всех гальванических источниках тока. По существующим представлениям [4], ионы в конденсированной среде (жидкости, твердом теле) окружены областью среды с измененными свойствами. В твердых телах общее название для таких областей — поляроны, для случая растворов принят термин гидратные или сольватные оболочки. Очевидно, что масса (строго говоря, эффективная масса) иона с оболочкой гораздо больше, чем для иона в неискаженной решетке. В свою очередь, эффективная масса входит в выражения для подвижности иона (или для его коэффициента диффузии). Ион, окруженный оболочкой, будет медленнее двигаться под действием электрического поля (или против градиента концентрации), что эквивалентно большому внутреннему сопротивлению ХИТ. Однако ион, окруженный полароном, не жесткое образование. Под действием короткого импульса ион (особенно такой подвижный ион, как протон) может совершить перескок в соседнюю позицию, в то время как окружающая оболочка может сдвинуться достаточно мало. В результате должна уменьшиться диссипация энергии при движении иона, что эквивалентно уменьшению внутреннего сопротивления. Изложенное представляет чисто качественное описание одной из возможных моделей.

Такая модель согласовалась бы с общими представлениями, однако экспериментальная проверка не подтвердила такого предположения. Нами была измерена частотная зависимость проводимости электролита,

используемого в данном ХИТ. В измерениях использовалась четырехзондовая схема, позволявшая корректно устранить вклад контактных сопротивлений. Минимума или даже уменьшения электропроводности электролита не наблюдалось во всей частотной области, в которой проводились исследования — от  $10^{-2}$  до  $10^6$  Hz (рис. 5).

Таким образом, мы не можем дать окончательную модель процессов, ответственных за обнаруженные эффекты. Выяснение этого вопроса требует дополнительных экспериментов и, возможно, развития новых теоретических представлений, например, о динамике электро- и массопереноса в ионно-электронном гетеропереходе. Тем не менее, хотя обнаруженный эффект и является неожиданным с позиций современной электрохимии, он не противоречит общим представлениям.

## Список литературы

- [1] *Официальные* документы по международной термоядерной программе на сайте <http://www.iter.org/>
- [2] *Химические источники тока* / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 695 с.
- [3] *Кулаков К.С., Кулаков С.Л., Даниелян М.И.* Определение эксплуатационных характеристик ХИТ импульсным методом // Труды СПбГТУ „Электроэнергетическое оборудование: надежность и безопасность“. 2006. № 501. С. 187–196.
- [4] *Скорчелетти В.В.* Теоретическая электрохимия. М.: Химия, 1970. 608 с.