

*Е.Н. Болдырев, Ю.А. Поляков, С.В. Пузач*  
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: boldyrev.e@mail.ru)

## **ТОНКОПЛЁНОЧНЫЙ ТЕРМОСЕНСОР КАК СИГНАЛИЗАТОР АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРАХ ЭНЕРГИИ**

*Представлены результаты использования тонкоплёночного термопреобразователя в качестве пожарного сигнализатора аварийной ситуации в электрохимических генераторах энергии. Эксперименты подтвердили реальную возможность оперативного применения тонкоплёночных сигнализаторов аварийной ситуации в топливных элементах.*

*Ключевые слова: пожаровзрывобезопасность, тонкоплёночные термосенсоры, микровзрыв.*

## ***E.N. Boldyrev, Yu.A. Poljakov, S.V. Puzach* THIN-FILM THERMOCONVERTER AS FIRE DETECTOR OF EMERGENCY SITUATION IN ELECTROCHEMICAL GENERATOR OF ENERGY**

*The results of the use of thin-film thermoconverter as fire detector of emergency situation in electrochemical generator of energy. Experiments have confirmed the real possibility of operational use of thin-film emergency detectors in fuel elements.*

*Key words: fire and explosion safety, thin-film detectors, microexplosion.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 2 марта 2015 г.

В общем случае *электрохимический генератор (ЭХГ)* представляет собой последовательную коммутацию топливных элементов, использующих в качестве топлива водород и, как правило, в качестве окислителя кислород воздуха.

В *топливном элементе (ТЭ)* химическая энергия, высвобождающаяся вследствие реакции водорода с кислородом воздуха, превращается непосредственно в электрическую энергию. В ТЭ химические реагенты подаются извне. Электроды топливных элементов обычно делают из пористых материалов с высокоразвитой поверхностью.

Для ускорения химических реакций электроды активируют катализаторами на основе платины, палладия и других материалов. Водород окисляется на аноде, а кислород восстанавливается на катоде. Катализатор на аноде ускоряет превращение водородных молекул в водородные ионы ( $H^+$ ) и электроны.

Водородные ионы (протоны) через мембрану мигрируют к катоду, где катализатор катода способствует образованию воды из протонов, электронов и кислорода. Поток электронов через внешнюю цепь создаёт электрический ток для потребления.

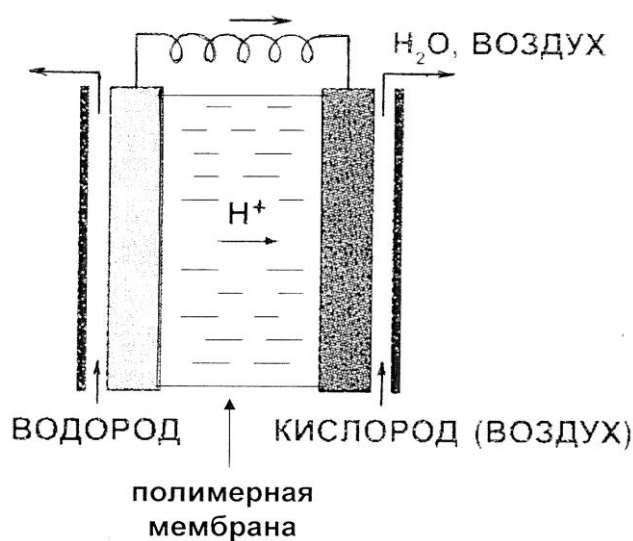
По коэффициенту полезного действия (до 90 %) и экологической безопасности ЭХГ опережают любые тепловые энергоустановки, где процесс превращения энергии топлива в электрическую энергию включает несколько промежуточных стадий.

Кроме того, ЭХГ отличаются бесшумностью, устойчивостью к переменным механическим нагрузкам и длительным ресурсом.

Это делает возможным их применение как для стационарной энергетики, так и для автономной транспортной энергетики, включая аэрокосмические и глубоководные аппараты, а также для развития экологически чистого городского транспорта.

При этом водородный двигатель не даёт вредных выбросов – продуктом его отработки является вода.

Среди различных типов ТЭ наиболее перспективны ТЭ с твёрдополимерным электролитом. В таком устройстве электроды разделены полимерной мембраной, которая пропускает только протоны и не даёт мигрировать электронам (рис. 1).



**Рис. 1.** Топливный элемент на протонообменной мембране

В ЭХГ достигается высокая плотность энергии за счёт использования высокоактивных и стабильных материалов на основе ультрадисперсной платиновой черни.

При эксплуатации ЭХГ особую остроту приобретают вопросы обеспечения пожаровзрывобезопасности [1, 2].

Поровое пространство этой структуры и иммобилизованных коллоидных частиц платины на подложках из стеклоуглерода является пространственным фракталом с большой площадью поверхности пор. При эксплуатации ЭХГ в этих областях электрокатализ проводит неполное "холодное" сжигание водорода и кислорода, поэтому накопление в них очагов горючей смеси чревато возгоранием и взрывом. Данная техническая система подвержена случайным флуктуациям внешнего и внутреннего характера. Первые связаны с воздействием физических параметров среды, а вторые вызваны случайным характером взаимодействия между различными компонентами системы.

## Проблемы пожаровзрывобезопасности электрохимических генераторов энергии

При штатном функционировании источника энергии особую остроту приобретают вопросы обеспечения пожаровзрывобезопасности.

При этом важно разработать методы упреждающей диагностики с целью сверхраннего обнаружения опасного смесеобразования горючих реагентов в поровом пространстве и способы уменьшения риска возникновения пожара и взрыва [3].

Исследование причин возгорания и разработка оперативных методов своевременного предупреждения аварийной пожаровзрывоопасной ситуации в системах автономного энергоснабжения космического и морского назначения служат гарантией надёжной эксплуатации источников энергии.

Немалая роль при этом отводится изысканию способов сохранения работоспособных элементов конструкций и дорогостоящей материальной части в период опытной отладки ЭХГ.

Наземные испытания ЭХГ требуют наличия в измерительных магистралях сигнализаторов аварийной автоматики, обеспечивающих получение практически "мгновенной" информации о нарушениях рабочего процесса в топливном элементе с целью сохранения конструкции после воспламенения горючей смеси, отключив питание модулей энергоблока, вышедших из строя.

Как известно, на начальном этапе своего развития топливные элементы нашли практическое применение в космических системах типа "Аполлон", "Шаттл", "Буран".

Однако, следует вспомнить трагическую ситуацию с кораблём "Аполлон-13", когда на траектории к Луне вышел из строя ЭХГ, обеспечивающий энергией электронику и обогрев кабины. Было высказано предположение о микровзрыве в объёме ТЭ вследствие пробоя корпуса ЭХГ небольшим метеоритом.

В этой связи была поставлена задача промоделировать аварийную ситуацию и предложить метод и инструментарий аварийного отключения питания ЭХГ с целью недопущения пожара и возможного взрыва в рабочих зонах ТЭ.

Для раннего обнаружения пожароаварийной ситуации в ТЭ ЭХГ было предложено использовать в качестве первичного сигнализатора тонкоплёночный термосенсор, обладающий высокими динамическими характеристиками [4].

**Плёночные термометры сопротивления (ПТС)**, благодаря своим функциональным качествам, вырабатывают сигнал "авария", способный за доли секунды послать команду на отключение системы подачи рабочих компонентов (водорода и кислорода) к месту аварии, предупредив тем самым развитие аномального процесса работы ЭХГ до очагового взрыва смеси газов. Термосенсоры должны иметь очень малые габариты и вес, сохраняя химическую стойкость по отношению к реакционным газам и их смесям.

Анализ явлений, развивающихся при микровзрыве, показал, что в качестве первичного энергетического воздействия на **чувствительный элемент (ЧЭ)** можно использовать фронт горения, образующийся при вспышке смеси, а последующий скачок температуры в газе может служить входной функцией для ЧЭ малоинерционного термосенсора [5].

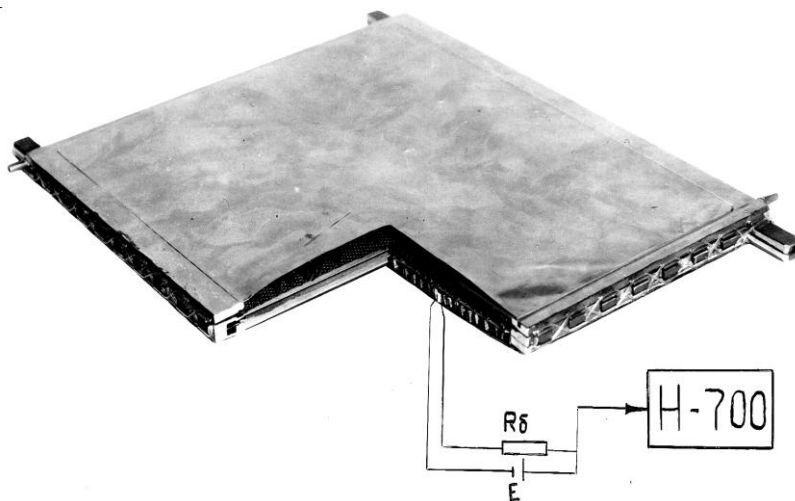
Был спланирован и выполнен эксперимент с моделированием пожаровзрывоаварийной ситуации в топливном элементе, входящим в состав ЭХГ, с временной записью основных характеристик при диагностике явлений, сопутствующих возможным нарушениям процесса в рабочей зоне ТЭ.

Для исследований был изготовлен модельный ТЭ из двух идентичных полукорпусов (водородного и кислородного), выполненных из листовой стали толщиной 0,15 мм.

По периферии корпус имел жёсткую рамку, на которую наклеивалась резиновая уплотняющая прокладка. В полукорпуса были смонтированы наборы упругих рёбер из титана для обеспечения токосъёма с рабочих зон и передачи механических усилий на электроды. На рёбра каждого полукорпуса накладывались электроды-токосъёмники из тонкой пирографитизированной ткани.

Ионообменная мембрана с катализатором (графитовой чернью) укладывалась между двумя полукорпусами, зажималась по резиновым прокладкам и связывалась по краю капроновой леской.

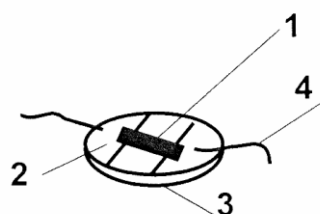
В процессе сборки ТЭ на крышках полукорпусов с внутренней стороны в камерах с водородом и кислородом между рёбрами жёсткости закреплялись термосенсоры (рис. 2).



**Рис. 2.** Схема размещения термосенсора в ТЭ.

Условная вырезка для наглядности:  $R_6$  – согласующее сопротивление;  $E$  – источник тока;  $H-700$  – осциллограф

Термосенсор представляет собой тонкий диск диаметром 5 мм и толщиной 1,5 мм из ситалла, на поверхность которого наносилась полоска резистора из платиновой плёнки  $3 \times 0,5$  мм толщиной 0,1 мкм. Для получения прочного соединения ЧЭ с подложкой датчики подвергались термообработке при  $\sim 500$  °С. (рис. 3).

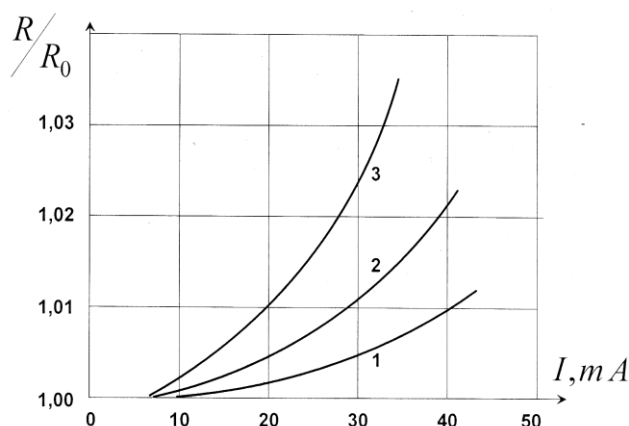


**Рис. 3.** Конфигурация плёночного термосенсора:  
1 – плёнка Pt; 2 – контактные площадки;  
3 – подложка; 4 – выводы

Как правило, диапазон технологически реализуемых сопротивлений ЧЭ находится в пределах  $R_{\text{ЧЭ}} = 1-100 \text{ Ом}$ .

За минимальный уровень мощности рассеяния принята величина  $P = I^2 R = 1 \text{ мВт}$ , при которой обеспечивается очень малый перегрев ЧЭ за счёт джоулева тепла.

Исследована зависимость омического сопротивления ЧЭ в виде платиновой плёнки от тока питания. На графике рис. 4. представлена зависимость относительного сопротивления от тока для трёх типов термосенсоров.



**Рис. 4.** Зависимость относительного сопротивления ЧЭ от тока питания:  
1 –  $R = 13 \text{ Ом}$ ; 2 –  $17 \text{ Ом}$ ; 3 –  $46 \text{ Ом}$

Тонкоплёночные ЧЭ из платины имеют линейную зависимость сопротивления от температуры вплоть до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Этот факт играет положительное значение при построении схем регистрации температурных сигналов.

Технологически ЧЭ в виде плёнки из платины наносился методом кратковременного вжигания из вязкой пасты на основе платинохлористоводородной кислоты. При этом обеспечивалась более высокая прочность ЧЭ, по сравнению с напылёнными плёнками в вакууме. Тем не менее, для повышения эрозионной стойкости и исключения возможного шунтирования средой после вспышки ЧЭ покрывался тонким слоем диэлектрика  $\text{SiO}_2$  толщиной около  $0,2 \text{ мкм}$ .

Толщина тонкой изоляции рассчитывалась из условия высокого быстродействия термосенсора в 1-2 мкс по формуле [6]

$$Fo = \frac{\pi}{4Z^2} \left( 1 + \frac{Z^2 \theta_t}{1 - \theta_t} \right)^2,$$

где  $Z = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_m}$  – отношение коэффициентов теплоусвоения подложки и покрытия;

$$Fo = \frac{a_p \tau}{\ell^2} \text{ – критерий Фурье;}$$

$$\theta_t = \frac{t_k(\ell, \tau)}{t_p(0, \tau)} \text{ – коэффициент термической прозрачности покрытия;}$$

$a_p$  – коэффициент температуропроводности покрытия.

При  $\ell = 0,2$  мкм и  $\tau = 1$  мкс обеспечивается  $\theta_t \approx 0,95$ .

Датчики проверялись на пробойное напряжение. Следует отметить, что разработанные термосенсоры плёночного исполнения выдерживали десятки экспериментов без изменений характеристик.

В модели ТЭ токовые выводы изолировались плёнкой лака. После сборки по обе стороны топливного элемента устанавливались плоские трубчатые теплообменники и весь пакет стягивался между плитами давлением порядка 0,5 МПа для ликвидации потерь в контактах.

После проверки на герметичность в ТЭ подавали рабочие газы и подключали рабочую нагрузку. В течение нескольких часов ТЭ работал в номинальном режиме. Затем снималась исходная вольтамперная характеристика и подготавливалась "запланированная" авария в ТЭ.

Ток питания термосенсора в режиме измерения составлял 5 мА; регистрация термограмм осуществлялась осциллографом Н-700.

В период "запланированной" аварии регистрировались изменения тока, напряжения и сигналы плёночных термосенсоров во времени.

Аварийная ситуация имитировалась двумя способами: проколом ТЭ и мембраны извне иглой, а также микровзрывом, который искусственно вызывался изменением концентраций водорода и кислорода при наличии очага смешения.

## Результаты эксперимента и разработка мер предупреждения микровзрывов в топливном элементе

На рис. 5 приведена экспериментальная зависимость тока и напряжения в ТЭ при проколе иглой мембраны.

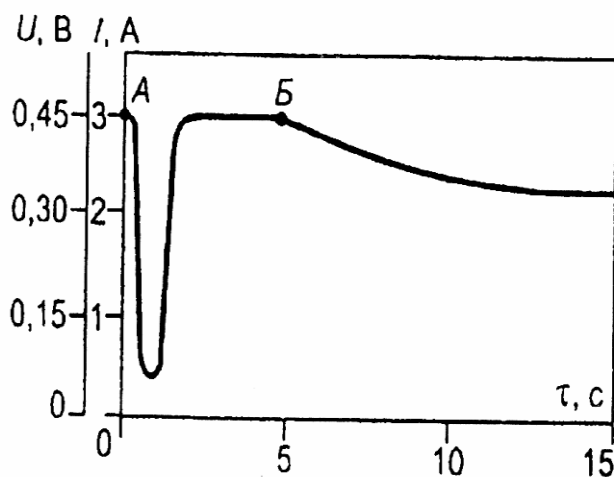


Рис. 5. Зависимость изменений тока и напряжения от времени при проколе мембраны ТЭ

Из рисунка видно, что во время прокола мембраны при работе ТЭ в номинальном режиме ток и напряжение уменьшаются сначала до низких значений вследствие внутреннего замыкания по игле электрода катода (водород) с электродом анода (кислород).

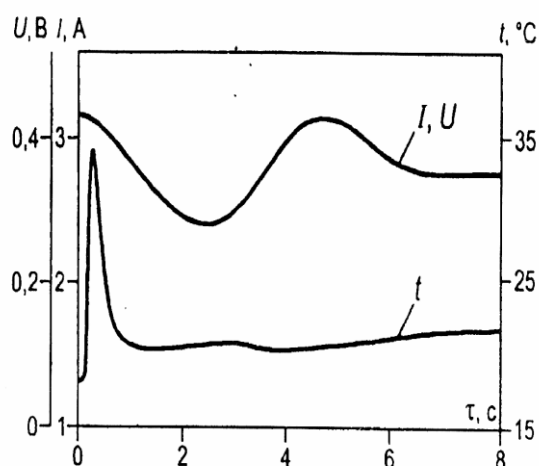
Это предположение подтверждается фактом восстановления характеристик при удалении иглы.

После этого ТЭ продолжает работать некоторое время с характеристиками (точка А), предшествующими проколу.

Этот период, видимо, соответствует процессу смешения газов до нижнего предела воспламенения. Далее в точке Б начинается процесс возгорания смеси рабочих газов в ТЭ. Ток и напряжение уменьшаются и постепенно спадают до нуля.

На рис. 6. приведена экспериментальная зависимость тока и напряжения в ТЭ в момент возникновения первого микровзрыва.

Как правило, микровзрывы возникают в период продувки одним из компонентов. После микровзрыва наблюдаются колебания тока и напряжения, что свидетельствует о нарушении номинального режима. Временная термограмма плёночного сенсора иллюстрирует картину аварийного процесса. Чувствительность выходного сигнала с термосенсора, по отношению к изменению его температуры, составляла около  $1 \text{ мВ/град}$ .



**Рис. 6.** Зависимости тока, напряжения и температуры ЧЭ термосенсора от времени при микровзрыве

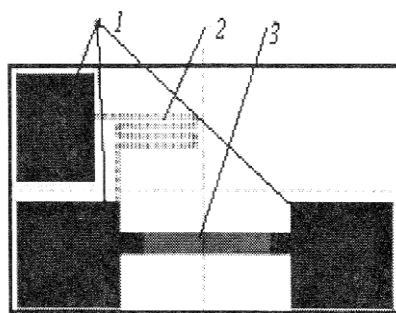
При микровзрыве температура термосенсора очень быстро (за 10-20 мкс) возрастает на несколько десятков градусов, вызывая импульс напряжения, по которому можно судить о прохождении над ЧЭ фронта горения.

Величина аварийного импульса температуры вполне достаточна для выработки командного сигнала на отключение систем питания ТЭ.

После появления пика (судим по термограмме) температура ЧЭ остаётся выше начального уровня и немного растёт. Это можно объяснить тем, что в это время происходит теплообмен термосенсора с продуктами горения газа. Повторный микровзрыв также вызывал последующий импульс теплового детектора.

Эксперименты показали почти мгновенную реакцию плёночного термосенсора в момент появления фронта горения горючей смеси при микровзрыве и его непрерывное функционирование при индикации развития аномального процесса.

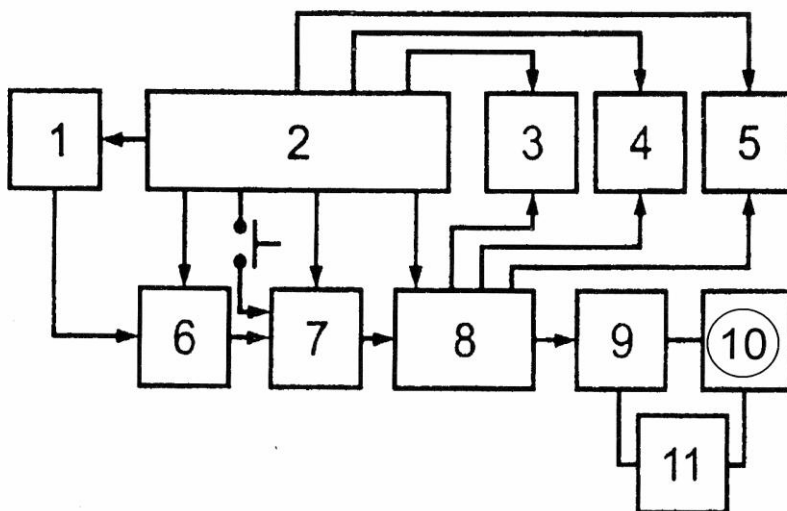
Чтобы не мешать движению газов в узких каналах топливной ячейки, можно применить в качестве сигнализатора плёночный термометр на тонкой полимерной подложке, например, тепловой индикатор, представленный на рис. 7.



**Рис. 7.** Термосенсор на тонкой полимерной мембране:  
1 – контактные площадки под ленточные выводы;  
2 – терморезистор; 3 – согласующее сопротивление



При использовании тонкоплёночного термосенсора в качестве первичного малоинерционного сигнализатора пожаровзрывоопасной ситуации в ЭХГ было предложено устройство автоматического аварийного отключения блока топливной батареи или ТЭ по тепловому импульсу. Структурная схема устройства приведена на рис. рис. 8.



**Рис. 8.** Структурная схема автоматического отключения подачи газов при аварийной пожаровзрывоопасной ситуации: 1 – термосенсор; 2 – источник питания; 3,4,5 – электромагниты отсекающих клапанов; 6 – импульсный усилитель; 7 – триггер; 8 – усилитель-формирователь; 9 – контактор; 10 – ЭХГ; 11 – нагрузка

Термосенсор 1 питается от маломощного источника 2, который также обеспечивает питанием электромагниты отсекающих клапанов ТЭ 3-5, импульсный усилитель 6, триггер 7 и усилитель-формирователь 8.

С появлением командного аварийного импульса от термосенсора отключается система подачи газов с помощью клапанов и срабатывает контактор 9, размыкая электрическую цепь между ЭХГ 10 и нагрузкой 11.

Предложенная схема является одним из возможных вариантов аварийного отключения ТЭ.

В частности, быстродействующий термосенсор с разрешением в несколько микросекунд может осуществлять непрерывный температурный мониторинг при размещении его в наиболее оптимальных точках конструкции.

## **Заключение**

1. Разработанный метод ранней упреждающей сигнализации и быстродействующие тонкоплёночные термосенсоры, безусловно, могут быть применены для безинерционной сигнализации аварийной пожаровзрывоопасной ситуации в автономных энергообъектах [7].

При этом первичным сигналом "авария" служит фронт горения, возникающий в результате микровзрыва в рабочей зоне энергоустройства, например, в автономных системах типа ЭХГ.

2. Эксперименты в ТЭ показали, что задержка теплового сигнала, по отношению к началу изменения тока и напряжения, не превышает примерно 20 мкс.

Опыты показали, что интервал задержки зависит от места расположения термосенсора в аппарате, однако предельная величина индукции не превышала вышеотмеченного уровня.

3. Предложенный вариант аварийного отключения ТЭ по тепловому импульсу от термосенсора был использован на опытных ЭХГ при разработке автономной энергосистемы морского назначения.

## **Литература**

1. *Корольченко А.Я., Шебеко Ю.Н., Цариченко С.Г. и др.* Исследование горения локальных водородовоздушных смесей в негерметичном сосуде с препятствиями // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 1. С. 17-22.

2. *Поляков Ю.А., Пузач С.В.* Диагностика пожаровзрывоопасности гидридного аккумулятора водорода // Известия РАН, Энергетика. 1999. № 2. С. 74-83.

3. *Лидоренко Н.С., Баутин А.В., Поляков Ю.А.* Проблемы пожаровзрывобезопасности некоторых экологически чистых автономных энергоустановок // Матер. 10-й междунар. науч.-техн. конф. "Системы безопасности – 2001". М.: Академия ГПС МЧС России, 2001. С. 69-70.

4. *Поляков Ю.А., Дегтярёв С.А.* Быстродействующий плёночный термопреобразователь для регистрации взрывных процессов // Труды Всесоюзной научно-технической конференции "Проблемы взрывобезопасности технологических процессов", Черкассы, 1980. С. 95-97.

5. *Поляков Ю.А., Клыгин А.В.* Применение тонкоплёночных термодатчиков в качестве детекторов систем пожаровзрывобезопасности // Труды 7-й Всероссийской научно-техн. конф. "Датчики и преобразователи информации" М.: МГИЭМ, 1995. С. 344-345.

6. *Поляков Ю.А., Дегтярёв С.А.* Исследование возможности предотвращения пожаро-взрывоопасности дизель-генераторов транспортного назначения // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2009. № 2. С. 44-52.

7. *Поляков Ю.А., Беликов А.К., Бегушев И.Р.* Оперативный метод предотвращения теплового взрыва в горючих смесях // Технологии техносферной безопасности. Вып. 4 (50). 2013. <http://ipb.mos.ru/ttb>.