

С. И. Сомов

ГК «ИнЭнерджи»

e-mail: s.somov@inenergy.ru

ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – МЕДЛЕННЫЙ ПРОГРЕСС*

Концепция применения высокотемпературных твердоэлектrolитных элементов в качестве топливных элементов весьма привлекательна своей рациональностью, возможностью использования углеводородного топлива, а также высоким КПД.

Идея использовать твердоэлектrolитные электрохимические элементы в качестве топливных элементов для прямого получения электрической энергии из химической энергии топлива возникла в самом начале XX века. История топливных элементов хорошо описана в обзоре Ганса-Генриха Мёбиуса [1]. Первый патент на твердоэлектrolитный топливный элемент был оформлен Ф. Хабером в 1905 году [2]. В этом элементе в качестве твердого электrolита использовалось стекло, и он не мог длительно работать из-за разложения стекла, при прохождении электрического тока. В 1916 году Баур и Тридвелл подали заявку на патент, где в качестве электродов использовались оксиды металла, а в качестве электrolита использовалась пропитанная солями пористая оксидная керамика [3]. В 1935 году был подан патент, где заявителями являлись Сименс и Хальске, а изобретателем был Шотки [4]. Патент содержал широкий круг инноваций, включающий использование пористых металлических электродов, применение полупроводников в качестве промежуточных или основных электродных слоев, рассматривалось саморегулирование температуры и периодическое изменение полярности за счет чередования подачи газа в электродные пространства. В качестве твердых электrolитов предлагались галогениды, сульфаты, карбонаты и фосфаты, при этом никакие оксиды не рассматривались.

* © Сомов С. И., 2020

Впервые керамика из стабилизированного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), была использована в топливных элементах Бауэром и Прайсом в 1937 году [5], однако результаты экспериментов оказались неудовлетворительными. Позднее Карл Вагнер рассмотрел механизм проводимости в YSZ; он обратил внимание на то, что для топливных элементов с твердыми электролитами следует рассматривать только анионные проводники, и в связи с этим необходимо провести систематическое исследование материалов данного типа (ZrO_2 - Y_2O_3 , ThO_2 и CeO_2 допированные Y_2O_3 и La_2O_3) [6]. Его статья инициировала работы по оксидным твердым электролитам в Германии. В 1954 году Г-Г. Мёбиус начал работы с электрохимическими ячейками на твердых оксидных электролитах; им были измерены ЭДС элементов с газовыми электродами, находящимися в контакте с воздухом, кислородом и различными топливными газами, и проведено сравнение с данными, полученными из термодинамических расчетов и исследованию их характеристик. В 1958 году результаты этих исследований были представлены в его диссертации [7].

Результаты Мёбиуса и статья Кьюкола и Вагнера [8] инициировали исследования по твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ) во многих странах. В 1958 году под руководством С. В. Карпачева начались работы в уральском филиале Академии наук СССР; в 1959 году начались работы под руководством Танненбергера (H. Tannenberger) в Институте Бателя в Женеве [9]; группа под руководством Сандштеда (G. Sandstede) начала исследования в Институте Бателя во Франкфурте [10]; во Франции работы по ТОТЭ начались в лаборатории электрохимии твердого тела под руководством Шарля Депорта [11]; в Японии группа под руководством Тахикико Такахаша перешла от исследований по расплав-карбонатным элементам к твердоэлектролитным топливным элементам [12].

В это же время к разработкам топливных элементов на твердооксидных электролитах приступили крупные энергетические компании. После 1960 года резко возросло количество заявок на патенты по твердооксидным топливным элементам; в Соединенных Штатах в течение 1961–1962 годов четыре компа-

нии подали заявки на патенты [13–19]. В 1962 году в компании Вестингаус под руководством Аркера начались разработки твердоэлектролитных батарей. Параллельно велись разработки планарной и трубчатой конструкций, однако результаты в планарной конструкции в тот момент были менее успешными [20]. С 1964 года проводились работы по твердоэлектролитным топливным элементам и кислородным сенсорам под руководством Ропа (F.J. Rohr) в исследовательской лаборатории компании Броун Бовери (Brown Boveri) [21]. Работы по твердоэлектролитным топливным элементам проводились в таких компаниях, как «Сименс», «Дженерал Электрик», «Дорнье»; позднее к этим работам подключились крупные газовые компании: «Бритиш-газ», «Токио-газ», «Осака-газ».

В 60-е годы XX века интенсивность работ по твердым электролитам была очень высока; к 1970 году была продемонстрирована работоспособность твердоэлектролитных топливных элементов, и были получены базовые знания, необходимые для создания широкомасштабного производства топливных элементов. В 1969 году был опубликован обзор Этсела и Фленгаса (Etsell and Flengas) по материалам для твердоэлектролитных топливных элементов [22], содержащий 674 ссылки, в котором рассмотрены практически все материалы, используемые в настоящее время в ТОТЭ. Далее продолжалось расширение научных исследований и практических разработок по твердооксидным топливным элементам. Научные исследования по большей части концентрировались на исследовании материалов для топливных элементов и разработке разнообразных технологий формирования элементов. Технические вопросы, как: конструкции элементов, стеков и генераторов в целом, промышленные технологии, испытания, задачи контроля и управления – это все сфера деятельности производственных компаний. Создание коммерчески конкурентоспособных электрохимических генераторов оказалось не столь простой задачей, как это виделось в 60-х годах; на пути к рыночному продукту оказалось множество барьеров (рис. 1). Ряд компаний, даже создав превосходные с технической точки зрения продукты, были вынуждены прекратить работы по топливным элементам. Тем

не менее наблюдается медленное и стабильное улучшение технических характеристик электрохимических генераторов, а также снижение стоимости их производства. На сегодня ряд компаний в Европе, Японии и США выпускают условно коммерчески рентабельные генераторы для потребительского рынка. Эта рентабельность условна, поскольку обеспечивается с помощью каких-либо форм субсидирования. Однако доля субсидий в конечной цене неуклонно снижается.



Рис. 1. Барьеры на пути создания ЭХГ ТОТЭ для широкого потребительского рынка

Список литературы

1. *Möbius H.-H.* On the history of solid electrolyte fuel cells // J. Solid State Electrochem. – 1997. – V. 1. – P. 2–16.
2. *Haber F.* Verfahren zur Erzeugung von elektrischer Energie aus Kohle und gasförmigen Brennstoffen. 1907. Öster Pat 27 743, filed 5.8.1905.
3. *Baur E., Treadwell W. D.* Brennstoffelement. 1920. DRP 325 783, filed 20.9.1916.

4. *Siemens, Halske A. G.* Zur Stromlieferung geeignetes galvanisches Element bzw. Elementkette. 1937. DRP 650 224, filed 6.4.1935.
5. *Baur E., Preis H.* Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern // *Z. Elektrochem.* – 1937. – V. 43. – P. 727–732
6. *Wagner C.* Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift // *Naturwissenschaften.* – 1943. – V. 31. – P. 265–268.
7. *Möbius H.-H.* Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Brennstoffelementen mit festen Elektrolyten // Thesis, University of Rostock, 1958.
8. *Kiukkola K., Wagner C.* Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes // *J Electrochem Soc.* – 1957. – V. 104. – P. 379–387.
9. *Tannenberger H., Schachner H., Simm W.* Festelektrolytbrennstoffelement. DE-P 1 471 768, Filed 22.5.1963; priority 23.5.1962 Switzerland.
10. *Binder H., Köhling A., Krupp H., Richter K., Sandstede G.* Elektrochemische Oxydation von Kohlen-wasserstoffen in einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle bei Temperaturen von 900–1000°C // *Electrochim Acta.* – 1963. – V. 8. – P. 781–793.
11. *Besson J., Deportes C., Kleitz M.* Étude des électrolytes solides pour piles à combustible à haute température: Utilisation des électrolytes dans les piles à combustible à haute température. In: *Les piles à combustible.* Éditions Technip, Paris, 1965. – P. 87–102, 303–323.
12. *Takahashi T.* Research and development of fuel cells in Japan // *J. Electrochem Soc. Japan.* – 1966. – V. 34. – P. 60–69.
13. *Tragert W. E.* Fuel cell. US Patent 3,138,487, filed 28.2.1961 (Assignor General Electric Company).
14. *Tragert W. E.* Fuel cell. US Patent 3,138,488, filed 8.3.1961 (Assignor General Electric Company).
15. *Tragert W. E., Fullman R. L., Carter R. E.* Fuel cell. US Patent 3,138,490, Filed 28.2.1961 (Assignor General Electric Company).
16. *Tragert W. E.* Fuel cell with stabilized zirconia electrolyte and nickel-silver alloy anode. US Patent 3,296,030, filed 1.11.1962 (Assignor General Electric Company).

17. *Oser W.* Fuel Cell. US Patent 3,281,273, Patented Oct. 25 1966, filed 5.5.1961 (Assignor Isomet Corporation).

18. *Ruka R. J., Weissbart J.* Electrochemical method for separating O₂ from a gas, generating electricity, measuring O₂ partial pressure, and fuel cell. US Patent 3,400,054, Patented Sept. 1968, filed 24.7.1961 (Assignor Westinghouse Electric Corporation).

19. *Bray D. T., Lagrange L. D., Merten U.* Fuel cell having zirconia-containing electrolyte and ceramic electrodes. US Patent 3,300,344, Patented Jan. 24, 1967, filed 27.6.1962 (Assignor General Dynamics Corporation).

20. *Archer D. H., Sverdrup E. F., English W. A.* Carlson WG (July 1963). An investigation of solid-electrolyte fuel cells. Tech Doc Rept ASD-TDR-63-448.

21. *Rohr F. J. et al.* Entwicklung des Prototyps einer Hoch-temperatur-Brennstoffzellen-Batterie. Forschungsabschluss-bericht 1976, BMFT-FBT 77-17, 1977.

22. *Etsell T. H., Flengas S. N.* The electrical properties of solid oxide electrolytes // Chem. Rev. –1970. – V. 70. – P. 339–376.