

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 018575

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.09.30

(21) Номер заявки
200970278

(22) Дата подачи заявки
2007.09.13

(51) Int. Cl. *H01M 8/02* (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01)
A01J 21/00 (2006.01)
C23C 8/00 (2006.01)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

(31) 60/844,228

(32) 2006.09.13

(33) US

(43) 2010.04.30

(86) PCT/US2007/019853

(87) WO 2008/033421 2008.03.20

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮНИВЕРСИТИ ОФ АКРОН (US)

(72) Изобретатель:
Чуан Стефен С.К. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A1-20060134347
US-A1-20070065701
US-B2-7261833

(57) Изобретение в общем относится к генерированию электрической энергии из топлива в твердом состоянии. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к твердооксидному топливному элементу для выработки электрической энергии из топлива на основе углерода и к катализаторам для применения в твердооксидном топливном элементе.

018575 B1

018575 B1

018575

B1

Сведения о родственной заявке

Заявка на данное изобретение утверждает приоритет поданной ранее предварительной патентной заявки США № 60/844228, поданной 13 сентября 2006 г., озаглавленной "Каталитические композиции для применения в топливных элементах", которая приведена здесь для сведения.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение, в общем, относится к генерированию электрической энергии из топлива в твердом состоянии. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к твердооксидному топливному элементу для выработки электрической энергии из топлива на основе углерода и к катализаторам для применения в твердооксидном топливном элементе.

Уровень техники

Непосредственное применение углерода в топливном элементе для генерирования электрической энергии представляет собой привлекательный подход для производства электроэнергии. Для непосредственной выработки электроэнергии из обработанного угля (т.е. угля со сверхнизким содержанием серы и золы) использовали ряд карбонатных и щелочных топливных элементов.

В обычно используемых твердооксидных топливных элементах используется электролит, размещенный между анодом и катодом, облегчая перенос ионов между таковыми. Ископаемые топлива в твердом состоянии, такие как уголь, традиционно нужно было превращать в газ и подвергать риформингу перед введением в твердооксидный топливный элемент для производства электрической энергии. Хотя требуются дополнительные стадии обработки, применение таких ископаемых топлив в твердом состоянии для генерирования электрической энергии остается привлекательной возможностью, отчасти благодаря высокой удельной энергии таких топлив. Отдельные стадии преобразования в газ и риформинга, требующие существенного расходования тепловой энергии, причем при низком уровне регенерации теплоты, делают процесс малоэффективным.

Базовые принципы топливных элементов на основе углерода хорошо известны в технологии. Углеродное (т.е. C) топливо подается на анодную сторону топливного элемента, тогда как воздух подводится к катодной стороне. Кислород из воздуха поглощается на катодном катализаторе. В зависимости от типа используемого электролита, кислород преобразуется в O^{2-} , OH^- или CO_3^{2-} с участием H_2O или CO_2 , согласно соответствующей категории катодной реакции, обсуждаемой далее в табл. 1. В щелочном топливном элементе O^{2-} реагируют с H_2O с образованием OH^- на катодном катализаторе. OH^- диффундируют через жидкую щелочную мембрану к аноду, чтобы прореагировать с углеродом с образованием CO_2 и электронов. В карбонатном топливном элементе O^{2-} реагируют с CO_2 с образованием карбоната на катодном катализаторе. Карбонат, служащий в качестве электролита, далее может реагировать с углеродом с образованием CO_2 и электронов на анодном катализаторе. Эти топливные элементы работают при температурах от 400 до 650°C. Главным недостатком этих топливных элементов является короткий срок службы, когда в качестве топлива используют уголь. Это обуславливается накоплением зольного остатка и отравлением электродов серными соединениями, содержащимися в угле. Длительный период эксплуатации таких топливных элементов может быть достигнут только при применении в качестве топлива высококачественного углерода.

Применение высокотемпературных твердооксидных электролитов и катализаторов на основе пировскита обеспечивает возможность конверсии кислорода в O^{2-} , которые диффундируют через электролитическую мембрану к аноду для окисления. Способы, в которых используются другие твердооксидные мембраны, используют жидкие аноды для проведения окисления углерода до диоксида углерода и известны в уровне техники. Одно затруднение, связанное с подходом, использующим жидкие аноды, состоит в том, что такой подход сопряжен с проблемой быстрой дезактивации. В недавнем подходе использовалась твердооксидная мембрана и предлагалось использование режима псевдооживленного слоя в технологии твердооксидных топливных элементов для непосредственного электрохимического окисления угля. Эта предложенная технология включает применение свинцовой амальгамы, воздействие которой на окружающую среду неясно.

Описание патентной заявки WO 2006/028502 приводит подробности применения Pt, Cu, Re и Ni в качестве пригодных анодных катализаторов для электрохимического окисления твердых углеродсодержащих топлив. В настоящее время существует потребность в технологии анодных катализаторов, активных в электрохимическом окислении углеродсодержащего топлива, такого как уголь и биомасса, для производства электроэнергии и CO_2 в твердооксидном топливном элементе. Эти углеродсодержащие топлива включают, но не ограничиваются ими, уголь, кокс, предварительно обработанный обеззоленный уголь, нефтяной кокс, пластические материалы, резину и биомассу.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение в общем относится к производству электрической энергии из органического топлива. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к твердооксидному топливному элементу для выработки электрической энергии из топлива на основе органических веществ и к катализаторам для применения в твердооксидном топливном элементе.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к системе топливного элемента с непосредственным электрохимическим окислением для генерирования электроэнергии из органического топлива, включающей катод, снабженный катализатором электрохимического восстановления, который промотирует формирование кислородных ионов из кислородсодержащего источника на катоде, анод, снабженный катализатором электрохимического окисления, который промотирует прямое электрохимическое окисление органического топлива в присутствии ионов кислорода для получения электрической энергии, причем анодный катализатор представляет собой Ce, оксид Ce-Zr, оксид Ce-Y, Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, перовскит или любую комбинацию таковых, твердооксидный электролит, расположенный для пропуска кислорода от катода к аноду, с электролитом в непрерывном контакте с анодом и катодом, и прямым электрохимическим окислением, происходящим на аноде, средства подачи органического топлива, средства для удаления отходов, средства крепления анода, электролита и катода и средства для отвода электричества.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу генерирования электрической энергии из органического топлива, включающему стадии приготовления системы топливного элемента, имеющей анод, катод и электролит, подачи органического топлива в систему топливного элемента, удаления отходов из системы топливного элемента, формирования ионов кислорода из кислородсодержащего источника на катоде, передачи ионов кислорода, образовавшихся на катоде, к аноду с анодными катализаторами из оксида Ce, оксида Ce-Zr, оксида Ce-Y, Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, перовскита и/или любой комбинации таковых, и катализирования реакции ионов кислорода с органическим топливом для прямого окисления органического топлива в твердом состоянии на аноде для производства продукта и электрической энергии.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой чертеж, изображающий топливный элемент на основе углерода.

Фиг. 2 изображает компоновку еще одного варианта осуществления твердооксидного топливного элемента на основе углерода, который представляет собой устройство топливного цикла.

Фиг. 3 представляет собой график, сравнивающий зависимость между напряжением и плотностью тока для модифицированного анода на основе металла/электролита в виде YSZ-диска (стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония)/катода из LSM-YSZ (манганита лантана-стронция-YSZ) из коммерческого топливного элемента при трех различных температурах и с тяжелой водой (D_2O) и без таковой.

Фиг. 4 представляет собой график экспериментально определенных значений для зависимости между напряжением и плотностью тока для топливного элемента с медным (Cu) анодом, работающего на метане в качестве топлива, и топливного элемента, работающего на угле в качестве топлива.

Фиг. 5 представляет собой график экспериментально определенных значений для зависимости между напряжением и плотностью тока для топливного элемента, работающего с медным (Cu) анодом, YSZ-электролитом и LSM-YSZ-катодом.

Фиг. 6 представляет собой график экспериментально определенных значений для зависимости между напряжением и плотностью тока для топливного элемента, работающего с анодом с CatA (Ni) или с CatB, ScSZ-электролитом (оксидом циркония, стабилизированным оксидом скандия) и LSM-катодом.

Фиг. 7(a) и 7(b) представляют собой графики экспериментально определенных значений для зависимости между напряжением и плотностью тока для топливного элемента, работающего с модифицированным Ni/YSZ-Fiber(волокно)(75%)Powder(порошок)(25%)-анодом, YSZ-электролитом и LSM-YSZ-катодом.

Фиг. 8 представляет собой изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и иллюстрирующие Ni/YSZ-анод, YSZ-электролит и LSM/YSZ-катод.

Фиг. 9(a) показывает вид блока тестирования топливного элемента.

Фиг. 9(b) представляет собой вид одиночного топливного элемента с каналом для введения твердого вещества и выходным каналом.

Фиг. 9(c) представляет собой батарею топливных элементов для твердых топлив.

Фиг. 10 представляет собой график масс-спектрометрических (MS) профилей отходящих газов из топливного элемента при использовании твердооксидного топливного элемента на водороде и коксе при температуре 800°C.

Фиг. 11 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для смеси кокса и водорода (30 см³/мин) с использованием никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C (соответственно VI-A на фиг. 11).

Фиг. 12 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для смеси кокса и

водорода с использованием никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C (соответственно VI-B на фиг. 11).

Фиг. 13 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для кокса и водорода с использованием никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C (соответственно VI-C на фиг. 11).

Фиг. 14 представляет собой график напряжения холостого хода (OCV) для кокса при температуре 800°C (соответственно OCV-I на фиг. 11).

Фиг. 15 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для кокса с использованием никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C (соответственно VI-D на фиг. 11).

Фиг. 16 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для кокса с использованием никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C (соответственно VI-E на фиг. 11).

Фиг. 17 представляет собой график взаимосвязи плотности тока и напряжения для кокса и водорода (H_2) при использовании никелевого кермета (Ni-YSZ) в качестве анода при температуре 800°C через 16 ч.

Фиг. 18 представляет собой график вольт-амперных кривых (V-I) для топливного элемента, работающего на водороде (H_2), коксе и H_2 + кокс.

Фиг. 19 представляет собой график масс-спектрометрических профилей (MS) во время электрохимического окисления кокса и водорода (H_2).

Фиг. 20(a) и (b) представляет собой фотографии никелевого (Ni) анода, плакированного медью (Cu), измененного после воздействия природного газа, с (c) полученными сканирующей электронной микроскопией (SEM) фотографиями меди (Cu), расположенной на поверхности анода из никелевого кермета (Ni/YSZ).

Фиг. 21 представляет собой график, изображающий производительность твердооксидного топливного элемента (SOFC) с природным газом и водородом (H_2) в качестве топлива.

Фиг. 22 представляет собой график нормализованной интенсивности масс-спектрометрических сигналов (MS) и вольт-амперных характеристик для поэтапного переключения от метана (CH_4) на аргон (Ar) в твердооксидном топливном элементе (SOFC) при замкнутой цепи.

Фиг. 23 представляет собой график вольт-амперных характеристик (V-I) и масс-спектроскопических пиков на поэтапные изменения расхода потоков аргона (Ar) и метана (CH_4).

Фиг. 24 изображает графики (a) зависимости между напряжением и плотностью тока (кривая I-V) в топливном элементе и (b) зависимости между удельной мощностью и плотностью тока (кривая I-P) с водородом (H_2), метаном (CH_4) и коксом в качестве топлив по отдельности на анодном катализаторе $Cu/CeO_2ZrO_2/LSCF$ (перовскит) при температуре 850°C.

Фиг. 25 представляет собой SEM-изображения твердооксидного топливного элемента (SOFC) - фотографии, полученные на электронном сканирующем микроскопе (SEM), показывающие а - платиновую пасту, b - LSCF/YSZ-анод, c - YSZ-электролит, d - LSM-катод и e - платиновую пасту.

Фиг. 26 представляет собой график, изображающий производительность топливного элемента: анод: LSCF, топливо: 0,5 г угля сорта Ohio № 5 при температуре 750°C.

Фиг. 27 представляет график, изображающий производительность топливного элемента: анод: оксид, топливо: 3 г угля сорта Ohio № 5 при температуре 800°C.

Подробное описание изобретения

Базовый принцип системы 16 топливного элемента на основе углерода иллюстрирован на фиг. 1. Система топливного элемента включает топливный элемент и сопроводительное оборудование, обеспечивающее возможность работы названного топливного элемента. Углеродное (т.е. C) топливо 2 подается на анодную сторону 4, тогда как воздух 6 подводится к катодной стороне 8, осуществляя возможность поглощения кислорода из воздуха 6 на катодном катализаторе 10. В зависимости от типа используемого электролита 12, кислород преобразуется в анионы кислорода (O^{2-}), гидроксид-анионы (OH^-) или карбонат-анионы (CO_3^{2-}) с участием воды (H_2O) или диоксида углерода (CO_2), как показано в категории катодной реакции в табл. 1. В щелочном топливном элементе анионы кислорода (O^{2-}) реагируют с водой (H_2O) с образованием гидроксид-анионов (OH^-) на катодном катализаторе 10. Гидроксид-анионы (OH^-) диффундируют через жидкую щелочную мембрану к аноду 14, чтобы прореагировать с углеродом с образованием диоксида углерода (CO_2) и электронов. В карбонатном топливном элементе анионы кислорода (O^{2-}) могут реагировать с диоксидом углерода (CO_2) с образованием карбоната на катодном катализаторе 10. Карбонат, служащий в качестве электролита 12, далее может реагировать с углеродом с образованием диоксида углерода (CO_2) и электронов на анодном катализаторе. В то время как температура может варьировать, системы 16 топливных элементов в одном варианте осуществления работают при температурах от 400 до 1200°C, или даже от около 400 до 650°C, или даже от около 400 до 900°C. Главным недостатком таких топливных элементов является короткий срок службы. Это обуславливается накоплением зольного остатка и отравлением электродов серными соединениями, содержащимися в угле. Длительный период эксплуатации таких топливных элементов может быть достигнут только при применении в

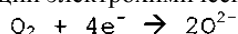
качестве топлива высокочистого углерода.

Фиг. 2 представляет еще одну иллюстрацию компоновки с особым акцентом на топливный цикл 2 внутри системы 16 топливного элемента на органическом топливе. Показан также исходящий поток сбросов 22.

Другие органические топлива, которые могут быть использованы в некоторых вариантах осуществления, включают любое топливо на основе углерода или любой твердый материал, имеющий по меньшей мере один атом углерода, включая ископаемые топлива, такие как уголь, графит, древесный уголь, биомассу, полимеры, такие как полиэтилен, и/или любое число продуктов на основе каучука и прочие углеводороды, которые являются твердыми при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Примеры биомассы включают торф, рисовую шелуху, листовые обертки кукурузных початков и т.п. Хотя органическое топливо обычно находится в твердом состоянии, топливо может быть измельченным, нарубленным или иным образом размельченным на мелкие твердые кусочки с образованием органического топлива в виде тонкого порошка. Размельчение твердого органического топлива на мелкие частицы делает органическое топливо в твердом состоянии более легкоокисляемым в присутствии кислородных ионов на поверхности анода. Дополнительные варианты осуществления настоящего изобретения оперируют с твердотопливными частицами, размеры которых достаточно малы для того, чтобы быть похожими на частицы пылевидного угля. Такие варианты осуществления могут также охватывать тонкодисперсные частицы твердого органического топлива в неакционноспособном или инертном газе для облегчения транспортирования частиц топлива к аноду 14. В еще другом дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения используются жидкие топлива, такие как бензин, керосин, дизельное топливо и сжиженный природный газ, или могут быть применены газы, такие как природный газ или пропан.

Как известно в технологии, катод 10 включает катализатор электрохимического восстановления, который способствует формированию ионов кислорода, предпочтительно анионов кислорода, из кислородсодержащего источника согласно реакции электрохимического восстановления:



Кислородсодержащий источник может представлять собой любую текучую среду, такую как воздух, который включает кислород, который может быть восстановлен до анионов кислорода (O^{2-}) в присутствии катодного катализатора. Настоящее изобретение в одном варианте осуществления использует воздух 6 в качестве кислородсодержащего источника.

Материалы с ионной электрической проводимостью проводят электрический ток благодаря потоку ионов, тогда как материалы с электронной электрической проводимостью проводят электрический ток благодаря потоку электронов. Электропроводный материал со смешанной ионно-электронной проводимостью может проводить электрический ток благодаря потоку либо ионов, либо электронов, либо тех и других.

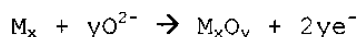
Катод 10 может быть изготовлен из электропроводного материала со смешанной ионно-электронной проводимостью и включает катализатор электрохимического восстановления, попеременно называемый здесь как катодный катализатор, который катализирует реакцию электрохимического восстановления, которая имеет место на катоде 10. Катод 10 может представлять собой оксид со смешанной ионно-электронной проводимостью, который представляет собой композит из электролита с ионной проводимостью и катодного катализатора. Как известно в области техники, катодные катализаторы могут представлять собой, но не ограничиваются ими, оксид лантана-стронция-марганца, имеющий формулу $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$, ("LSM"), лантан-стронций-феррит, имеющий формулу $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$, ("LSF"), лантан-стронций-кобальт-феррит, имеющий формулу $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, ("LSCF"), и оксид самария-стронция-кобальта, имеющий формулу $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, ("SSC"), например. Прочие перовскиты, пригодные для получения катодного катализатора, включают $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, в котором y представляет целое число, имеющее значения в пределах 7-9; $\text{La}_{0,99}\text{MnO}_3$; LaMnO_3 ; $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Mn}_3$ и $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, в которых x представляет число, имеющее значения в пределах 0,6-0,95; и y представляет число, имеющее значения в пределах 0,1-0,4; и любой другой материал, имеющий общую формулу $\text{A}_x\text{B}_y\text{CO}_3$, в которой A выбирается из группы, состоящей из La, Gd, Sm, Nd, Pr, Tb и Sr; B выбирается из группы, состоящей из Sr, Ce и Co; x представляет число, имеющее значения в пределах 0,6-0,95; и y представляет число, имеющее значения в пределах 0,1-0,4. Материалы, отличные от оксидов со смешанной проводимостью, такие как Ag, также пригодны для получения катодных катализаторов. В другом варианте осуществления пригодные катоды включают, но не ограничиваются ими, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, La_2NiO_4 или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-\delta}$, с X и Y, варьирующимися между 0,0 и 1,0, и δ менее чем 1,0.

Подобно катоду 10, анод 14 может быть изготовлен из электропроводного материала со смешанной ионно-электронной проводимостью, который представляет собой композит из электролита с ионной проводимостью и анодного катализатора. Однако, вместо того, чтобы быть катализатором электрохимического восстановления, анод 14 включает катализатор электрохимического окисления, который способствует прямому электрохимическому окислению твердого органического топлива в присутствии ионов

кислорода (анионов), генерированных на катоде 10, для производства электрической энергии. Катализатор электрохимического окисления, также попеременно называемый здесь как анодный катализатор, не обязательно включает устойчивое к сере вещество, которое предотвращает образование стабильного сульфида металла, тем самым сводя к минимуму эффекты отравления серой анодного катализатора. Анодный катализатор может представлять собой благородный металл, металл VIII группы/оксид металла, такой как Pt, Cu, Ag, Au, Pd, Ni, и он может быть другим металлом, однако неблагородные металлы также включают устойчивое к сере вещество, такое как Re, Mn, Mo, V, Ag, Cu и Au, оксиды вышеупомянутых металлов, а также оксиды Ce, Cr, Fe и Pb, разнообразные твердые электролиты и комбинации таковых, сложные оксиды и комбинации, включающие один или более вышеупомянутых металлов, такие как оксид Cu-платина Pt и Re-NiO/YSZ (где YSZ представляет оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). Варианты исполнения анода 14 включают композиции, которые, по существу, не содержат карбида ванадия. Карбид ванадия представляет собой тяжелый металл, который рассматривается как загрязнитель окружающей среды, и поэтому желательно исключить его применение в топливных элементах. Неограничивающие примеры других пригодных анодных катализаторов включают перовскиты, например, такие как $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$. Анодные катализаторы представляют собой высокоактивные катализаторы окисления, которые промотируют прямое и, по существу, полное электрохимическое окисление твердого органического топлива на аноде 14 в пределах рабочей температуры топливного элемента, без необходимости преобразования твердого органического топлива в газ перед проведением электрохимического окисления такового. Поддержание рабочей температуры топливного элемента согласно настоящему изобретению при любой температуре в пределах от около 460 до около 1200°C обеспечивает возможность прямого электрохимического окисления твердого органического топлива, протекающего согласно основной реакции:



еще одной возможной реакции:



где M может быть другой частицей, такой как сера, водород, Fe, Si, Al и загрязняющие примеси в твердом органическом топливе, таком как уголь.

В другом варианте осуществления применяемый анод представляет собой плакированный медью никель или в еще одном варианте осуществления используемый анод представляет собой никель, плакированный серебром или золотом. Процесс, употребляемый для этого плакирования, может быть, но не ограничивается таковым, нанесением покрытия методом химического восстановления.

В дополнение к обсужденным выше материалам, как катод, так и анод, каждый, далее включают материал, который формирует твердооксидный электролит 18 для облегчения транспортирования ионов кислорода, предпочтительно анионов кислорода, от катода к аноду.

Твердооксидный электролит 12 расположен для переноса ионов кислорода (анионов) от катода 10 к аноду 14. Твердооксидный электролит 12 представляет собой среду, которая обеспечивает ионно-транспортный механизм переноса анионов кислорода O^{2-} между катодом 10 и анодом 14. Ток, протекающий через твердооксидный электролит 12, обуславливается движением ионов вместо движения электронов, как в обычном электрическом токе. Как показано на фиг. 2, твердооксидный электролит 12 размещен между катодом 10 и анодом 14, которые присоединены к противоположным поверхностям твердооксидного электролита 12. Электролит 12 находится в постоянном контакте как с катодом 10, так и с анодом 14 и способен переносить анионы кислорода (O_2). Как известно в технологии, пригодные твердооксидные электролиты 12 могут быть сформированы из оксидов Bi, Zr, Hf, Th и Ce, легированных оксидами щелочно-земельных металлов, такими как оксид кальция (CaO) или оксид магния (MgO), или оксидами редкоземельных металлов, такими как оксид скандия (Sc_2O_3), оксид иттрия (Y_2O_3), оксид иттербия (Yb_2O_3) и т.п. Примеры включают, но не ограничиваются ими, твердооксидный электролит 12, содержащий по меньшей мере один из $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_7)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,95}(\text{SrO})_{0,05}$, $\text{BaTh}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$, $(\text{Ce}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{0,5})_{0,2}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ или $(\text{ZrO}_2)_{0,87}(\text{CaO})_{0,13}$ и т.п. В другом варианте осуществления электролит может представлять собой стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония или оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия.

Нанесение катода 10 и анода 14 вместе со своими соответственными катализаторами на электролит 12 может быть выполнено путем формирования катода и анода 10, 14 из пасты, которая включает соответствующий катализатор. Каждую пасту наносят в виде пленки на подходящие поверхности твердооксидного электролита 12 для облегчения переноса ионов (анионов) кислорода от катода 10 к аноду 14. Для нанесения электродных паст на поверхности твердооксидного электролита 12 может быть использован любой обычно используемый способ. Толщина каждого из катода и анода 10, 14, наносимых на твердооксидный электролит 12, должна быть согласована с толщиной твердооксидного электролита 12 для достижения того, чтобы силы, воздействующие на каждый материал в результате расширения, испытываемого каждым из них в пределах диапазона рабочих температур топливного элемента 16, не вызывали растрескивания соседствующих материалов. Создание подходящей толщины каждого материала может быть достигнуто в рамках здравого смысла в пределах компетенции среднего специалиста в данной об-

ласти техники. Термин "толщина", как использовано выше, имеет отношение к размерам каждого материала в направлении, перпендикулярном главной плоской поверхности, которая может сформировать поверхность раздела между катодом и анодом 10, 14 и твердооксидным электролитом 12.

Требования к эффективной работе топливного элемента в настоящем изобретении включают электролит с высокой удельной проводимостью для ионов кислорода, высокую механическую прочность и достаточную термическую стабильность. Анод и катод требуют надлежащей каталитической активности и электронно-ионной удельной проводимости и стабильности в условиях реакции. Анод и катод также должны быть структурно и механически совместимыми с электролитом при рабочих температурах и температурах получения топлива. Наконец, анод и катод должны обладать способностью распределять анионы кислорода и электроны по всей поверхности электродов.

Обычные электрические проводники в форме проводов и разъемов 18 отходят от каждого из катода и анода 12, 14 для передачи электрической энергии, генерированной топливным элементом, тем самым формируя электрическую цепь 20. Примеры пригодных электропроводных материалов включают платину (Pt) для температур, меньших чем около 1000°C, медь (Cu) для температур, меньших чем около 600°C, никель (Ni) для температур, меньших чем около 700°C (с медью (Cu) и никелем (Ni) обычно работают в восстановительной среде), серебро (Ag) для температур, меньших чем около 800°C, нержавеющей сталь для температур, меньших чем около 750°C, любые сплавы и электропроводные оксиды. Провода на основе золота (Au), серебра (Ag), платины (Pt) и палладия (Pd) применяются в разнообразных вариантах осуществления при рабочих температурах твердооксидного топливного элемента в окислительной среде.

При применении высокотемпературных твердооксидных электролитов и катализаторов на основе перовскитов кислород преобразуется в ионы O^{2-} , которые диффундируют через мембрану к аноду для окисления. Способы, в которых используются прочие твердооксидные мембраны, основываются на применении жидких анодов для проведения окисления углерода до диоксида углерода. Одно затруднение, связанное с подходом, применяющим жидкий анод, состоит в том, что такой подход сопряжен с проблемой потенциально быстрой дезактивации. Еще один подход использовал твердооксидную мембрану и предлагал использование режима псевдооживленного слоя в технологии твердооксидных топливных элементов для прямого электрохимического окисления угля. Эта технология включает применение свинцовой амальгамы, воздействие которой на окружающую среду неясно.

В табл. 1 представлен химический состав различных типов топливных элементов и реакции, протекающие на аноде и катоде.

Таблица 1

Тип топливного элемента	Анодная реакция	Катодная реакция
Щелочный	$C + 6OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$ $C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Расплавленный карбонат	$C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
Твердооксидная мембрана	$2O^{2-} + Sn_1 \rightarrow SnO_2$ $2SnO_2 + C \rightarrow 2SnO_2 + CO_2$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Твердооксидная мембрана	Жидкий анод	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Твердооксидная мембрана	Прямой контакт угля с анодом	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Настоящее изобретение, в общем, относится к производству электрической энергии из топлива в твердом состоянии. В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к твердооксидному топливному элементу для генерирования электрической энергии из топлива на основе углерода и к катализаторам для применения в твердооксидном топливном элементе.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к анодным катализаторам, которые включают оксид Ce, оксид Ce-Zr, оксид Ce-Y, Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, перовскит, твердые электролиты и/или любую комбинацию таковых. Катализаторы согласно настоящему изобретению являются активными в электрохимическом окислении твердого углеродсодержащего угля для производства электроэнергии и диоксида углерода (CO_2) в твердооксидном топливном элементе. Твердые углеродсодержащие топлива для применения в связи с настоящим изобретением включают, но не ограничиваются ими, уголь, кокс, предварительно обработанный обеззоленный уголь, нефтяной кокс, пластические материалы, резину и биомассу.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение включает внедрение одного или более катализаторов окисления углерода в структуру анода твердооксидного топливного элемента. В одном варианте осуществления катализаторы окисления углерода согласно настоящему изобретению включают, но не ограничиваются ими, оксид Ce, оксид Ce-Zr, оксид Ce-Y, Cu, Ag и перовскиты $(La_{1-x}Sr_x)_{0.9}Cr_{0.5}Mo_{0.5}O_{3-\delta}$, $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$, $La_{0.2}A_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, где A выбирают из Sr, Ba, Ca. В еще одном варианте осуществления другие формы перовскита, такие как BSCF, могут быть использованы в

связи с настоящим изобретением. В еще одном варианте осуществления перовскит может представлять собой, но не ограничивается ими, LaCo_3 , $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,9}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ или $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с А, имеющим значение Sr, Ba или Ca, причем X и Y имеют значение между 0,0 и 1,0 и δ имеет значение менее чем 1,0.

Кривые V-I ("напряжение-плотность тока") топливного элемента с системой $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2/\text{Ni}/\text{YSZ}$ (оксид циркония, стабилизированный 8 вес.част. оксида иттрия)/LSM (толщина: 100 мкм, диаметр: 3 см) при использовании угля сорта Ohio № 5 в качестве топлива показаны на фиг. 3, иллюстрирующей, что повышение плотности тока (mA/cm^2) со снижением напряжения является результатом поляризации (т.е. потери электрического потенциала) электродов и сопротивления электролита. Свойства угля Ohio № 5 подробно изложены в табл. 2. Поляризация на электродах может быть снижена путем повышения активности анодного катализатора и границы раздела трех фаз; сопротивление электролита может быть снижено путем уменьшения толщины электролита и применения электролита с более высокой удельной проводимостью для анионов кислорода O^{2-} . Добавление D_2O (меченной дейтерием (D) молекулы воды) имеет результатом небольшую вариацию кривых V-I, свидетельствуя о том, что превращение угля в газообразные оксид углерода (CO) и дейтерий (D_2) (т.е. водород (H_2)) не происходит в существенной степени, которая могла сказаться на генерировании электроэнергии.

Таблица 2

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ		ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	
Влажность при поставке, %	4,15	Углерод, %	83,99
Зольность в сухом состоянии, %	4,80	Водород, %	5,50
Летучие вещества в сухом состоянии, %	37,98	Азот, %	1,88
Связанный углерод в сухом состоянии, %	57,22	Кислород, %	8,63
СЕРА В ФОРМАХ		ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ (BTU/lb) (Британских тепловых единиц/фунт)	14258
Пириты, % 0,70	Органическое вещество, % 1,21	РАВНОВЕСНАЯ ВЛАЖНОСТЬ (%)	7,98
Сульфаты, % 0,01	Всего, % 1,92		

Фиг. 4 представляет сравнение кривой зависимости между напряжением и плотностью тока для топливного элемента, работающего при температуре 900°C и использующего уголь Ohio № 5 (имеющего состав, показанный в табл. 2) с таковой для топливного элемента, использующего метан в качестве топлива и медь в качестве анодного катализатора, при сравнимых эксплуатационных условиях. Фиг. 4 демонстрирует, что топливный элемент, использующий органическое топливо в твердом состоянии, производит более высокую плотность тока, чем плотность, генерируемая топливным элементом, использующим метан, для данного напряжения. Опять же, не вдаваясь в какую-либо теорию, этот неожиданный результат обуславливается, по меньшей мере отчасти, практически отсутствием разбавления угля (органического топлива в твердом состоянии) на поверхности катализатора электрохимического окисления продуктом сгорания угля, а именно диоксидом углерода (CO_2). В топливном элементе, работающем на метане, диоксид углерода (CO_2), образуемый во время генерирования электрической энергии, разбавляет метан как газообразное топливо на поверхности анода. В дополнение, можно наблюдать, что коэффициент полезного действия топливного элемента, определяемый как

$$E = \Delta G'' / \Delta H''$$

в которой E - коэффициент полезного действия топливного элемента;

$\Delta G''$ - изменения свободной энергии Гиббса вследствие реакции;

$\Delta H''$ - теплота реакции,

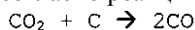
является более высоким для топливного элемента в одном варианте осуществления настоящего изобретения, питаемого органическим топливом в твердом состоянии, с твердым углеродом как главным его компонентом, чем для топливного элемента, работающего на метане.

Опять же, не вдаваясь в какую-либо теорию, представляется, что этот результат обуславливается по меньшей мере отчасти прямым электрохимическим окислением углеродного топлива в твердом состоянии, которое производит газообразный продукт. Теоретический коэффициент полезного действия такой реакции превышает 100%, что со всей очевидностью нереально. Однако высокий коэффициент полезного действия топливного элемента отчасти может быть приписан резкому повышению энтропии, происходящему вследствие конверсии твердого углеродсодержащего топлива в газообразный CO_2 в топливном

элементе.

В дополнение к электрической энергии, топливный элемент производит продукт, включающий поток отходящих газов во время генерирования электрической энергии. Поток отходящих газов главным образом содержит диоксид углерода (CO_2), и согласно вариантам осуществления настоящего изобретения концентрация диоксида углерода (CO_2) составляет по меньшей мере 50 мол.%. Отчасти благодаря чистоте диоксида углерода (CO_2) в потоке отходящих газов может быть выполнено прямое извлечение диоксида углерода (CO_2) из потока отходящих газов для регенерации диоксида углерода (CO_2) как продукта. Подобным образом, концентрации оксидов азота (NO_x) в потоке отходящих газов сведены к минимуму в пределах диапазона рабочих температур топливного элемента. Поскольку рабочая температура топливного элемента в общем является меньшей, чем температура, необходимая для формирования оксидов азота (NO_x), и ввиду минимальной концентрации азота в твердом органическом топливе, концентрации оксидов азота (NO_x) в газообразном продукте, производимом топливным элементом, в общем составляют менее чем около 1 мол.%.

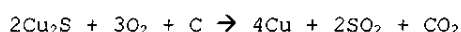
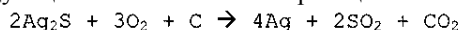
Образование оксида углерода (CO) в газообразном продукте топливного элемента также сведено к минимуму и в общем составляет менее чем 5 мол.% от газообразного продукта. Восстановление диоксида углерода (CO_2) в газообразном продукте согласно реакции:



сведено к минимуму благодаря активному характеру анодного катализатора в электрохимическом окислении.

Оксид углерода (CO) в газообразном продукте будет далее окисляться почти немедленно после его образования благодаря характеристикам активности анодного катализатора в электрохимическом окислении, приводя к газообразному продукту, содержащему не более чем 10 мол.% оксида углерода (CO).

Считалось, что генерирование электрической энергии непосредственно из органического топлива в твердом состоянии без предварительного преобразования в газ и, необязательно, риформинга органического топлива в твердом состоянии было невозможным. Органические топлива в твердом состоянии, в особенности уголь, рассматривались как неприемлемые топлива вследствие содержащихся в нем загрязнений и эффектов отравления серой в угле и образования из него зольного остатка на анодном катализаторе. Попытки эксплуатации топливных элементов с использованием непосредственно первичных топлив, таких как уголь и нефть, были безуспешными вследствие засорения поверхности катализатора. Авторы A. Hamnett и P. Christensen "Electrochemical and Photoelectrochemical Energy Conversion", by ed. N. Hall, Cambridge, 2000, которая приведена здесь для сведения. Единственная альтернатива заключалась в преобразовании угля или другого твердого топлива в газовую фазу, пригодную для потребления топливным элементом. Неожиданно были открыты устойчивые к сере материалы, включенные в анодный катализатор, которые не способны образовывать стабильный сульфид в пределах диапазона рабочих температур топливного элемента, тем самым сводя к минимуму эффект серного отравления анодного катализатора. Таким образом, представление анодного катализатора, включающего серебро (Ag) или медь (Cu) в качестве устойчивого к сере материала, например, должно сводить к минимуму образование сульфида металла согласно следующим соответственным реакциям:



Сравнимые реакции протекают с любыми устойчивыми к сере материалами, которые описаны выше и определены как такие материалы, которые не образуют стабильных сульфидов в пределах диапазона рабочих температур топливного элемента. Реакционная температура, требуемая для протекания этих двух реакций, составляет около 460°C , тем самым определяя минимум рабочей температуры для топливного элемента на базе углерода.

Как упомянуто выше и подробно изложено в патентной заявке WO 2006/028502, приведенной здесь для сведения, прилипание зольного остатка к поверхности анодного катализатора, обычно называемое как загрязнение анодного катализатора, сведено к минимуму, поскольку рабочая температура топливного элемента составляет значение ниже температуры плавкости зольного остатка.

Как никель (Ni), так и медь (Cu) могут служить в качестве токосъемников и катализаторов для анодов. Эти аноды далее легированы оксидами редкоземельных металлов для повышения их каталитической активности и долговечности.

Анод из никелевого кермета (Ni/YSZ), который активен только в водородном (H_2) топливном элементе, далее модифицирован, в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, путем добавления предшественников меди (Cu) и церия (Ce). Добавление меди (Cu) и церия (Ce) делает Ni/YSZ активным для электрохимического окисления угля. Приготовление этих разнообразных вариантов осуществления подробно описано ниже.

Обращаясь вновь к фиг. 3, один вариант осуществления показывает сравнение, проведенное на топливном элементе с Ni/YSZ-анодом толщиной 40 мкм, модифицированном медью (Cu) и церием (Ce), с YSZ-диском толщиной 100 мкм и LSM/YSZ-катодом толщиной 40 мкм, анализ зависимости между напряжением и плотностью тока проведен при температурах 750°C , 800°C и 850°C , и проведено сравнение с

тяжелой водой (D_2O) и без таковой. В качестве топлива употребляли уголь сорта Ohio № 5, и использованная площадь генерирования электроэнергии составляла $2,7 \text{ см}^2$.

Сравнение угля сорта Ohio № 5 при температурах 800 и 850°C проведено на фиг. 5. Здесь зависимость между напряжением и плотностью тока сравнивается для медного (Cu)-анода, YSZ-электролита толщиной 1,4 мм и LSM-YSZ(50:50)-катода. Подобное сравнение сделано на фиг. 6 при использовании анода Cat A (Ni) или Cat B (Ni-Re), ScSZ-электролита (толщиной 250 мкм) и LSM-катода. На графике отражены разнообразные использованные топлива, а также температура.

Фиг. 7(a) и 7(b) представляют вольт-амперные кривые (I-V) для зависимости между напряжением и током в твердооксидном топливном элементе с модифицированным металлическим анодом для нефтяного кокса компании FirstEnergy. На график нанесены разнообразные топлива при использовании анода из модифицированного никелем (Ni, 5%)/YSZF(75%)YSZP(25%) с YSZ-электролитом толщиной 0,5 мм и LSMO/YSZ-катодом. Материал YSZF представляет собой YSZ в форме волокон; YSZP представляет собой YSZ в форме дисперсных частиц. Разнообразные топлива нанесены на график при температурах 900°C, фиг. 7(a), и 950°C, фиг. 7(b).

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение включает применение одного или более перовскитов, которые стабильны по отношению к восстановлению углеродом или углеродсодержащим топливами и тем самым могут служить в качестве катализатора для топливных элементов, использующих уголь.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение включает применение одного или более активных катализаторов окисления углерода в связи с твердооксидным топливным элементом для электрохимического окисления твердых углеродных топлив для производства электроэнергии и диоксида углерода (CO_2).

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение включает применение твердооксидного топливного элемента, который содержит один или более раскрытых здесь катализаторов. В этом варианте осуществления такой твердооксидный топливный элемент может служить в качестве прямого углеродного топливного элемента, который предоставляет ряд преимуществ, которые включают, но ими не ограничиваются, (i) сведение к минимуму выбросов оксидов азота (NO_x) благодаря диапазону рабочих температур от 700 до 1000°C; (ii) высокий общий коэффициент полезного действия благодаря прямому преобразованию угля в диоксид углерода (CO_2); (iii) получение потока отходящих газов из практически чистого (>99%) диоксида углерода (CO_2) для прямого выделения диоксида углерода (CO_2) и (iv) низкие капиталовложения и расходы на обслуживание благодаря простоте процесса генерирования электроэнергии.

Получение Ni/YSZ-анода.

Один способ получения Ni/YSZ-анода включает приготовление суспензии NiO/YSZ. Ni/YSZ (YSZ: оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) содержит никель (Ni), который служит в качестве токосъемника и активного катализатора для анода. Ni/YSZ-электрод (в весовом отношении 70/30) имеет пористую структуру анода. Высокое содержание никеля (Ni) повышает удельную электрическую проводимость для облегчения съема электрического тока. Это отношение 70/30 для Ni/YSZ представляет один из многих вариантов осуществления, которые могут быть использованы в настоящем изобретении. Например, электрод, содержащий 30 вес.% никеля (Ni), также работает, хотя он имеет более низкую удельную проводимость, чем электрод с 70%-ным содержанием никеля (Ni). Ниже представлен пример для объяснения стадий получения этого никелевого (Ni) анода топливного элемента. Эти стадии представляют собой стандартные процедуры литья пленки, которые можно найти в книге (Richard E. Mistler and Eric R. Twiname, "Tape Casting - Theory and Practice", The American Chemical Society, Westerville, OH, 2000), которая приведена здесь для сведения.

Литье тонких YSZ-пленок.

Порошок YSZ подвергают дезагломерированию и диспергируют в растворителе, таком как циклогексанон, этанол, бутанол, амилацетат, ацетон, хлороформ, 1,1,1-трихлорэтилен (TCE), толуол, ксилол, этанол, метилэтилкетон (MEK) и растворитель в виде комбинации этих отдельных веществ, с помощью диспергаторов (таких как Herring oil (жир сельди), Menhaden oil (жир американской сельди), Hypermer KD1, KD2, KD3 и KD4). Добавляют связующие средства (такие как метилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилбутираль), пластификаторы (н-бутилфталат, гидроксилсодержащий полиалкилен, полиэтиленгликоль, бутилбензилфталат или смеси таковых), порообразователь (углеродная сажа, полимерные частицы, волокно и углеродное волокно); затем суспензию доводят до однородного состояния. Гомогенизацию проводят с помощью шаровой мельницы в течение 24 ч. Суспензию оставляют в состоянии перемешивания с низкой скоростью для дезаэрирования и предотвращения седиментации.

Ленту из YSZ получают путем литья пленки из суспензии YSZ с помощью ракельного ножа при постоянной скорости на полимерной пленке, такой как майлар.

Литье пленки для Ni/YSZ-анодов.

Ленту из Ni/YSZ получают таким же способом, как YSZ-ленту, с добавлением частиц оксида никеля (NiO) и смеси амилацетата и ацетона в качестве органического растворителя во время приготовления

суспензии. Вследствие добавления частиц никеля (Ni) для получения качественной ленты из Ni/YSZ требуется корректировка растворителя, связующего средства и пластификатора.

Ламинирование.

Ламинирование Ni/YSZ- и YSZ-ленты производят напылением аэрозоля из раствора терпинола в этаноле на поверхность Ni/YSZ-ленты, спрессовыванием обеих лент вместе с помощью машины для припрессовывания пленки и затем дальнейшего прессования под давлением от 1 до 10 т.

Обжиг.

Прокаливание ламинированного слоя производят в две стадии: (i) сначала нагревание с низкой скоростью от комнатной температуры до температуры от 900 до 1100°C, затем медленное охлаждение до комнатной температуры в общем в течение по меньшей мере 60 ч и (ii) нагревание от комнатной температуры до температуры от 1300 до 1600°C и выдерживание при этой температуре в течение от 1 до 5 ч и затем охлаждение.

Приклеивание катодного слоя.

Катодный слой из LSM(манганит лантана-церия)/YSZ и слой чистого LSM наносят на поверхность YSZ прокаленного Ni/YSZ-электрода и YSZ-электрода с помощью трафаретной печати. Собранные топливные элементы, содержащие анод/электролит/катод, были подвергнуты дальнейшему спеканию при температуре 1250°C в течение 2 ч.

Полученный топливный элемент подсоединяют к блоку тестирования, показанному на фиг. 9(a). Подробные фотографии этого топливного элемента, полученные под микроскопом, также можно увидеть на фиг. 8, которые показывают размер частиц никеля (Ni) в диапазоне 3-8 мкм. Более крупные частицы никеля (Ni) более устойчивы к закоксовыванию, чем более мелкие частицы никеля (Ni). Подобные наблюдения сделаны авторами Toebes et al., в журнале *Catalysis Today*, том 76 (2002), стр. 33-242, ссылка на который приведена здесь для сведения. Топливный элемент 30, изготовленный по вышеописанному способу, присоединяют к трубопроводу 32 из оксида циркония или стали, показанному на фиг. 9(a), для измерения производительности топливного элемента. Используют входящие потоки, включающие аргон (Ar), азот (N₂), водород (H₂), метан (CH₄) или метан (CH₄) с содержанием 3 об.% тяжелой воды (D₂O) (т.е. D₂O)/CH₄). Четырехходовой кран 34 используют для переключения потока (т.е. переключения стадий) с одного на другой в топливном элементе. Компоновка трехходового крана 36 и 38, а также клапанов 40 и 42 позволяет впрыскивать твердое топливо, такое как уголь, без доступа воздуха в анодную камеру. Уголь или кокс впрыскивают в изоляционную камеру путем открывания крана 36 и закрывания крана 38. Воздух в изоляционной камере выдувают путем закрывания крана 36 и 38 и открывания клапана 40 и 42. После выдувания воздуха в изоляционной камере кран открывают для введения угля в анодную камеру 44.

Аноды топливного элемента, изготовленные по методу литья пленки, могут быть присоединены к металлическому каркасу с керамическим уплотнением, причем уплотнение имеет коэффициент теплового расширения, сравнимый с таковым для применяемого металла, в одном варианте осуществления такие представляют собой YSZ и сталь. В еще одном варианте осуществления это устройство для крепления анода, катода и электролита представляет собой металлическую трубу, металлический каркас, металлическую конструкцию или металлическую пластину. Это устройство для крепления в некоторых вариантах осуществления оснащено приспособлением для подачи органического топлива. Сталь может быть изготовлена разнообразными способами, с одним вариантом осуществления, использующим железо (Fe) и хром (Cr) в качестве основных компонентов и углерод (C), марганец (Mn), фосфор (P), серу (S), кремний (Si), азот (N), титан (Ti) и алюминий (Al) в качестве второстепенных компонентов. Путем варьирования состава стали можно добиться стабильной удельной проводимости в течение более чем одного месяца. Разнообразные варианты осуществления возможны для приготовления стали, такие составы стали включают, но не ограничиваются ими, 409, 439, 304, 316 и FeCrAlloy™. Благоприятные результаты и выходы найдены при применении стали 439, тогда как варианты осуществления со сталями 304 и 316 проявляют менее удовлетворительную производительность.

Использованный уплотнительный материал может варьировать, но в одном варианте осуществления представляет собой высокотемпературное керамическое клеевое средство, такое как адгезив Agemco 571 (производимый фирмой Agemco Co.). Уплотнительный материал применяется для крепления топливного элемента на каркасе, трубе, конструкции или пластине.

Катод находится в среде статического воздуха, и топливный элемент постоянно остается при температуре 750°C на протяжении всего тестирования. Состав отходящих газов топливного элемента анализируют с использованием масс-спектрометра (Pfeiffer Vacuum Omnistar, GSD 30102) и газового хроматографа (GC, SRI 8610C), оснащенного гелиевым ионизационным детектором (HID). Ток и напряжение топливного элемента измеряют одновременно с помощью среды графического программирования Labview system с временем задержки 0,25 с. Отношения m/e (т.е. масса/заряд) выводятся на монитор от масс-спектрометра (MS), где 2 (водород, H₂), 3 (дейтериеводород, HD), 4 (дейтерий, D₂), 15 (метан, CH₄), 28 (оксид углерода, CO), 32 (кислород, O₂), 40 (аргон, Ar) и 44 (диоксид углерода, CO₂). 1 мл газообразного образца из отходящих газов топливного элемента отбирают шприцем и впрыскивают в газовый

хроматограф (GC) для количественного анализа, когда топливный элемент работает в относительно стабильном режиме. Поскольку водород (H_2) и дейтериеводород (HD) могут быть неразличимыми газовой хроматографией (GC), их молярные количества принимают как пропорциональные соответственным интенсивностям их масс-спектрометрических (MS) пиков.

В еще одном варианте осуществления, как показано на фиг. 9(с), может быть использована батарея топливных элементов. В этой компоновке большое число топливных элементов электрически соединено между собой.

Фиг. 10 показывает состав отходящих газов топливного элемента с Ni/YSZ-анодом и с водородом и коксом в качестве топлива. Кокс получен удалением летучих компонентов из угля сорта Ohio № 5. Удаление летучих компонентов устраняет каменноугольную смолу и газообразные вещества. Кокс помещают на поверхность анода топливного элемента с никелевым (Ni) анодом, который готовят вышеописанными способами. Топливный элемент нагревают от комнатной температуры до температуры 800°C в течение 3 ч при подаче водорода с расходом $30\text{ см}^3/\text{мин}$ и потока азота с расходом $100\text{ см}^3/\text{мин}$. При протекании водорода (H_2) над коксом на поверхности анода образуются вода (H_2O) и диоксид углерода (CO_2). Концентрация воды (H_2O) и диоксида углерода (CO_2) снижается со временем, когда температура топливного элемента поддерживается на уровне 800°C . Фиг. 11 подробно показывает V-I-кривую, полученную в момент времени $t=16$ мин после того, как топливный элемент достиг температуры 800°C . Напряжение холостого хода (OCV) составляет 0,8 В. Напряжение снижается с увеличением величины тока. Ниже уровня 0,3 В ток проявляет дрейфующий характер, который обуславливается контактом между коксом и поверхностью анода во время условий с высокой силой тока. Подобные вольт-амперные характеристики (I-V) были получены в моменты времени $t=31$ и 36 мин, как показано на фиг. 12 и 13.

В момент времени $t=38$ мин водородно-азотный (H_2/N_2) поток переключают на поток чистого азота (N_2). Фиг. 14 подробно показывает прекращение потока водорода (H_2), вызывающее снижение напряжения холостого хода (OCV) до 0,65 В. Фиг. 10 показывает прекращение потока водорода (H_2), вызывающее резкий скачок концентрации диоксида углерода (CO_2), показывая преобладание водорода (H_2) над углеродом из кокса в конкуренции за анионы кислорода (O^{2-}). Прекращение потока водорода (H_2) обеспечивает возможность перемещения анионов кислорода (O^{2-}) к поверхности анода для реагирования с углеродом кокса. VI-кривая на фиг. 15 была получена в момент времени 48 мин, показывая, что VI-кривая лежит ниже, чем вольт-амперная характеристика (VI-кривая), полученная на фиг. 12 и 13, когда водород (H_2) присутствует. Перемешивание кокса путем встряхивания топливного элемента проявляется в повышении плотности тока, как показано на VI-кривой на фиг. 16. Перемешивание кокса удаляет часть зольного остатка на поверхности кокса, имея результатом повышение выходного тока. Фиг. 17 показывает, что топливный элемент остается активным в выработке электроэнергии в присутствии как кокса, так и водорода (H_2) после 16 ч работы при температуре 800°C .

Дополнительные варианты осуществления, излагающие применение катализаторов на основе крупных частиц никеля (Ni) в сравнении угля и водорода (H_2) в качестве топлива.

Сконструировали и изготовили кварцевый реактор для определения распределения угля и зольного остатка на поверхности анодного катализатора. Элемент, оснащенный Ni/YSZ-анодом, размером 1 дюйм (25,4 мм) поместили внутрь кварцевого реактора и загерметизировали с помощью уплотнительной прокладки из слюдяной ленты фирмы Cogebl. Один вариант осуществления включает нагревание топливного элемента до температуры 800°C при скорости нагревания $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке осушенного водорода (H_2) с расходом $20\text{ см}^3/\text{мин}$. Когда V-I-кривые топливного элемента проявляют стабильный характер, топливный элемент последовательно охлаждают до комнатной температуры. Назначение этой стадии состоит в восстановлении оксида никеля (NiO) в аноде до металлического никеля (Ni).

Второй вариант осуществления включает загрузку 1,0 г угля Ohio № 5, из которого удалены летучие компоненты (т.е. кокса), и повторное нагревание опять до температуры 800°C в потоке азота (N_2) с расходом $120\text{ см}^3/\text{мин}$ и водорода (H_2) с расходом $25\text{ см}^3/\text{мин}$. Кокс используют во избежание образования каменноугольной смолы, которая могла бы загрязнить кварц, затрудняя непосредственное наблюдение за зольным остатком и распределением частиц кокса. Это делается для обеспечения того, чтобы никель (Ni) находился в восстановленном состоянии до определения производительности топливного элемента с коксом в качестве топлива.

В третьем варианте осуществления определяют производительность топливного элемента с коксом в качестве топлива в присутствии инертного газа, азота (N_2). Во время этих трех экспериментальных вариантов осуществления изобретения производительности топливного элемента и состав потока отходящих газов постоянно отслеживают во время восстановления анодного катализатора, а также во время окисления кокса и кокса/водорода (H_2), с использованием системы Solarton 1400 CellTest, газового хроматографа (GC) и масс-спектрометра (MS).

Фиг. 18 показывает характеристическую V-I-кривую, полученную, когда топливный элемент работает на водороде (H_2), угле после удаления летучих компонентов (т.е. коксе) и коксе + водород (H_2), при температуре 800°C . В варианте осуществления № 1 топливный элемент работал в водородно-азотной (H_2/N_2) среде. Во время этого первоначального восстановления анодного катализатора напряжение холо-

стого хода (OCV) развивалось относительно медленно, достигая максимального значения 0,9 В после 1 ч работы. Стабильная максимальная плотность тока на уровне 500 мА/см² была достигнута после 5 ч работы. VI-кривая, измеренная в момент времени $t=5$ ч, показана на фиг. 18. Предыдущие попытки проведения этой части эксперимента имели результатом короткое замыкание топливных элементов, возможно вследствие быстрого цикла нагревания/охлаждения. Проверка элемента после медленных циклов нагревания-охлаждения не обнаружила короткого замыкания, и на элементе не было заметно видимых трещин. Эти результаты показывают, что медленное нагревание является существенным для предотвращения трещин в тонком электролите.

В варианте осуществления № 2 был загружен кокс и реактор был повторно нагрет в потоке водорода (H₂) с расходом 25 см³/мин и азота (N₂) с расходом 120 см³/мин. Топливный элемент проявляет быстрое развитие напряжения холостого хода (OCV) (0,8 В при температуре 300°C и 1,02 В при температуре 700°C), однако, когда температура достигла уровня 800°C, напряжение холостого хода (OCV) снизилось до 0,8 В вследствие усиливающейся утечки, касающейся частичного разложения слюдяного уплотнения или размягчения пружин. VI-кривые, полученные при температуре 800°C в присутствии кокса и водорода (H₂), обнаружили значительное увеличение производительности топливного элемента, достигая максимальной плотности тока 895 мА/см², как показано на фиг. 18.

В варианте осуществления № 3 поток водорода (H₂) в топливный элемент был прекращен, для продувки реактора использовали азот (N₂), и топливный элемент работал только на коксе (для подтверждения отсутствия водорода (H₂) внутри элемента использовали газовый хроматограф (GC) и масс-спектрометр (MS)). Полученные V-I-кривые обнаружили максимальную плотность тока на уровне 146 мА/см² и одновременно выделение диоксида углерода (CO₂), как подтверждается показаниями масс-спектрометра (MS) на фиг. 19 и согласуется с данными газовой хроматографии (GC).

Фиг. 19 подробно показывает соответствующую диаграмму масс-спектра (MS), включающую водород (H₂), азот (N₂), кислород (O₂) и диоксид углерода (CO₂), во время электрохимического окисления кокса и водорода (H₂). Во время первоначальной части варианта осуществления (№ 2) большая часть произведенной электроэнергии (т.е. V-I-кривая № 2) происходит от электрохимического окисления водорода (H₂), тогда как в последней части варианта осуществления (т.е. V-I-кривая № 3) имеет результатом энергичное выделение диоксида углерода (CO₂).

После оценки производительности элемент медленно охладили, чтобы определить распределение кокса и зольного остатка на анодном электроде.

Большинство кокса, находящегося внутри кварцевого реактора, имело черный цвет, и было найдено только небольшое количество белой золы (очень легкой и электрически заряженной), главным образом расположенной вдоль периметра анодного электрода (очень близко к слюдяной уплотнительной прокладке), на верхней части медного токосъемника и, в прямом контакте с анодным катализатором, под черным непрореагировавшим коксом. Зола также было видно в непосредственном контакте с медным анодным токосъемником.

Получение медно-никелевого (Cu-Ni) анода.

Анод топливного элемента, приготовленный вышеописанным способом литья пленки, далее подвергли плакированию медью (Cu) методом нанесения покрытия путем химического восстановления. Ni/YSZ-Анод очистили однонормальным раствором едкого натра (NaOH) при температуре 65°C в течение 15 мин и затем 25 об.% раствором серной кислоты (H₂SO₄) при температуре 35°C в течение 15 мин. Очищенный Ni/YSZ-анод сенсибилизировали действием раствора хлорида олова (SnCl₂) с концентрацией 20 г/л и раствора соляной кислоты (HCl) с концентрацией 40 мл/л при температуре 25°C и затем активировали раствором хлорида палладия (PdCl₂) с концентрацией 0,25 г/л и раствором соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0,5 мл/л при температуре 45°C в течение 25 мин. Полученный Ni/YSZ-анод высушили при температуре 110°C в течение 15 ч. Плакирование медью методом нанесения покрытия путем химического восстановления на высушенный Ni/YSZ-анод проводили с использованием плакирующего маточного раствора, составленного из 0,04 М раствора сульфата меди (CuSO₄), 0,08 М раствора тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA·4Na), 0,08 М раствора муравьиной кислоты (HCHO) и 5 миллионных долей (ppm) пиридина, при температуре 70°C, при величине pH 12,5, при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Плакированный медью (Cu) анод промыли дистиллированной водой и высушили при температуре 110°C в течение 24 ч.

Фиг. 20(a) и (b) подробно показывают цвет плакированного медью (Cu) никелевого (Ni) анода, изменяющийся от бронзового до серого. Изображения, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM), на фиг. 20(c) показывают, что медь (Cu) локализована прежде всего на поверхности Ni/YSZ-анода, и никакого углерода не образуется на поверхности анода после эксплуатации топливного элемента с использованием природного газа.

Фиг. 21 показывает V-I-кривую топливного элемента, работающего на водороде (H₂) и природном газе в качестве топлива. Первоначальные уровни тока и напряжения, генерируемые обоими топливами, примерно идентичны, за исключением небольшого снижения выходного тока с природным газом.

Получение Cu/SDC/YSZ-анода.

Процесс получения анода следующий: твердооксидный топливный элемент (SOFC), используемый для этого варианта осуществления, состоит из Cu/SDC (медь/оксид церия, легированный оксидом самария) в качестве анода, YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) в качестве электролита и LSM (манганит лантана-стронция, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) в качестве катода. Приготовление этого топливного элемента можно найти в статье (Lu, C.; Worrell, W.L.; Gorte, R.J.; Vohs, J.M. SOFCs for direct oxidation of hydrocarbon fuels with samaria-doped ceria electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* (2003), vol. 150 (No 3), p. A354-A358), приведенной здесь для сведения.

Фиг. 22 показывает результаты поэтапного переключения входного канала с метана (CH_4) на аргон (Ar). Поэтапное переключение имело результатом внезапное прекращение подачи метанового (CH_4) топлива, которое вызвало быстрое снижение концентрации метана (CH_4) в потоке отходящих газов топливного элемента. Поэтапное переключение также вызывает падение профилей концентраций водорода (H_2) и диоксида углерода (CO_2), а также снижение тока и напряжения. Первоначальное быстрое снижение тока и напряжения представляется имеющим отношение к сокращению количества водорода (H_2); последующее плавное изменение тока и напряжения соответствует постепенному сокращению количества диоксида углерода (CO_2). Результаты свидетельствуют о том, что электрохимическое окисление метана сначала затрагивает водород и затем углерод. Скорость электрохимического окисления водорода является более высокой, чем таковая для углерода.

Фиг. 23 показывает топливный элемент, дающий стабильное напряжение холостого хода между 1,1 и 1,3 В при использовании метана (CH_4). Напряжение холостого хода удерживалось на одном и том же уровне, когда поток метана (CH_4) переключили на поток аргона (Ar), свидетельствуя о некоторой форме твердого топлива, которое, весьма вероятно, находится в виде частиц углерода на поверхности анодного катализатора. Возможные влияния метана (CH_4) на медно/церийоксидный (Cu/CeO₂) анод заключаются в восстановлении оксида церия (CeO₂) до CeO_x и в отложении частиц углерода на поверхности анодного катализатора. Частицы углерода были электрохимически окислены до оксидов углерода (CO/CO₂) и выходных тока/напряжения в замкнутой цепи, как показано в характеристических кривых в области от 120 до 140 мин на фиг. 23.

Этот вариант осуществления показывает, что (i) электрохимическое окисление метана (CH_4) сначала сопровождается диссоциацией связи C-H и окислением водорода, с последующим окислением углерода, и (ii) отложения углерода на Cu/SDC могут быть далее электрохимически окислены до оксидов углерода (CO/CO₂), давая выходные ток/напряжение. Таким образом, анодный катализатор, который может катализировать электрохимическое окисление метана (CH_4), также является активным в катализировании окисления углерода в угле.

Получение анода на основе медь/оксид церия (Cu/CeO₂).

Медь (Cu) применяется благодаря ее высокой электронной удельной проводимости и устойчивости к закоксовыванию с оксидом церия (CeO₂), применяемым/известным как один из лучших катализаторов окисления среди оксидов, устойчивый к закоксовыванию углеводородами. Пористый электролит YSZ, SDC (оксид церия, легированный оксидом самария) или GDC (оксид церия, легированный оксидом гадолиния) и/или проводник анионов кислорода служат в качестве подложки для анодных катализаторов. Оксид самария (Sm₂O₃) может быть альтернативно использован для стабилизации оксида церия (CeO₂) и улучшения его ионной проводимости. Материал YSZ ведет себя как очень стабильный электролит и не обладает электронной проводимостью.

Получение анода на основе оксидов церия-циркония.

Твердый оксид церия-циркония получают с использованием нитрата церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и октагидрата хлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в качестве предшественников и катионного поверхностно-активного вещества, бромида цетилтриметиламмония ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, СТАВ) в качестве молекулярного темплейта. Методика получения следующая: (i) 7,57 г нитрата церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5,62 г октагидрата хлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и 15,27 г СТАВ растворяют вместе в 500 мл дистиллированной воды (DI H₂O); (ii) готовят 25 об.% раствор гидроксида аммония (NH₄OH) и хранят в двух сосудах; (iii) церий/циркониевый раствор и 25 об.% раствор NH₄OH одновременно добавляют по каплям в другой находящийся в нижнем сосуде 25 об.% раствор NH₄OH при интенсивном перемешивании для диспергирования капелек. Во время процесса прикапывания величину pH нижнего раствора NH₄OH поддерживают на уровне около 11 путем регулирования скорости прикапывания; (iv) после выдерживания для старения в течение 24 ч отфильтровывают желтоватый осадок, высушивают при температуре 80°C в течение 3 дней и затем прокалывают при температуре 600°C в течение 4 ч.

После приготовления церийоксид-цирконийоксидного (CeO₂-ZrO₂) продукта последний (CeO₂-ZrO₂) смешивают с перовскитом LSCF для нанесения в виде пасты на YSZ для формирования анода. Фиг. 24 подробно показывает (а) зависимость между напряжением и плотностью тока (I-V-кривую) и (b) зависимость между удельной мощностью и плотностью тока (I-P-кривую) для топливного элемента с водородом (H₂), метаном (CH₄) и коксом в качестве топлив, по отдельности над Cu/CeO₂ZrO₂/LSCF-анодным катализатором при температуре 850°C.

Изготовление LSCF (лантан-стронций-кобальт-феррит) анода твердооксидного топливного элемента (SOFC).

Фиг. 25 иллюстрирует изображение твердооксидного топливного элемента (SOFC), полученное с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM). Для этого исследования использовали топливный элемент, состоящий из анода из LSCF (NexTech Materials, LSCF 6428 ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}$) ($\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$)) и YSZ (Tosoh, TZ-8Y) с толщиной 100 мкм, коаксиально спрессованного YSZ-электролита толщиной 200 мкм и катода на основе LSM (NexTech Materials, LSM-20).

Слой YSZ-электролита получили путем измельчения в шаровой мельнице порошка YSZ в растворе 2-пропанола с поливинилбутиралем (Butvar, PVB B-79) в качестве связующего средства в течение 24 ч с последующим высушиванием и просеиванием через сито с размером ячеек 100 меш. Просеянный порошок YSZ затем спрессовали в дисковую заготовку из YSZ с использованием пуансона, развивающего давление 120 МПа, и подвергли спеканию при температуре 1400°C.

Прокаленный диск YSZ затем снабдили слоем LSM/YSZ катода, в весовом отношении 1:1, нанесенном с помощью трафаретной печати и прокаленном при температуре 1250°C. Второй катодный слой толщиной 50 мкм из чистого LSM затем нанесли и прокалили при температуре 1100°C, получив активную зону площадью 0,35 см². Зону с равнозначной площадью нанесли с помощью трафаретной печати и прокалили при температуре 1100°C на противоположной стороне катода с образованием анода из 50% LSCF и 50% YSZ. LSCF/YSZ-анод был исполнен с использованием трафаретной печати поверх платиновой сетки, которая была соединена с платиновой проволокой для съема тока. Катодный токосъемник изготовили путем нанесения на LSM покрытия из платиновой пасты (Engelhard, A3788A), сетки и проволоки с последующим обжигом при температуре 900°C.

Пасту из LSCF/YSZ для анодного слоя изготовили путем измельчения смеси 50 вес.% LSCF и 50 вес.% YSZ с последующим добавлением полиэтиленгликоля (Sigma, PEG Wt 550) при температуре 80°C и перемешиванием в течение 30 мин перед тем, как оставить остывать до комнатной температуры.

Дисперсный уголь впрыскивают в топливный элемент, который присоединен к испытательному блоку. Сплошные линии на фиг. 26 и 27 представляют выходные ток-напряжение топливного элемента с LSCF-анодом при температурах 750 и 800°C соответственно. Более толстая линия на фиг. 26 представляет выходное напряжение; более тонкая линия обозначает выходной ток. Снижение тока и напряжения как функции времени является результатом накопления зольного остатка. Впрыскивание свежего угля и повышение температуры топливного элемента до 800°C повышает выходные ток-напряжение. Максимальный полученный ток составлял 300 мА/см² при напряжении 0,34 В, показывая, что катализаторы окисления являются весьма многообещающими.

Результаты применения биомассы в качестве топлива.

Применение карбонизированного порошка древесного угля в качестве электрода представлено в "Carbonized charcoal electrode for electrochemical devices", Antal, Michael J., Jr. (University of Hawaii, USA), РСТ международная патентная заявка (2004), 20 страниц, CODEN:PIXXD2 WO 2004/093222 A1 20041028, которая приведена здесь для сведения. Древесный уголь представлен как измельченный в порошок, карбонизированный и помещенный в контейнер, с помощью которого сжимающее давление приложено к карбонизированному древесному углю через одну или более боковых стенок контейнера. В результате сжимающего давления твердая засыпка порошка карбонизированного древесного угля проявляет удельное сопротивление менее чем около 1 Ом-см и пригодна для применения в качестве электрода в топливном элементе, аккумуляторе или электролизере. Заявка предусматривает контакты с электронной проводимостью для пропускания электрического тока к электроду или от такового и приспособление к контактированию электролита с электродом. Эта заявка описывает, как биомасса может быть преобразована в древесный уголь с высокой удельной электропроводностью. Углеродсодержащий материал с высокой удельной электропроводностью представляет собой идеальное топливо для топливного элемента согласно настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система топливного элемента с прямым электрохимическим окислением для производства энергии из органического топлива в твердом состоянии, включающая

катод, снабженный катализатором электрохимического восстановления, который промотирует формирование ионов кислорода из кислородсодержащего источника на катоде;

анодную камеру;

анод внутри указанной анодной камеры, который снабжен катализатором электрохимического окисления, причем анод находится в контакте с указанным органическим топливом в твердом состоянии, так что катализатор электрохимического окисления промотирует прямое электрохимическое окисление органического топлива в твердом состоянии в присутствии ионов кислорода для производства электрической энергии;

причем анодный катализатор представляет собой оксид Ce, оксид Ce-Zr, оксид Ce-Y, Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, перовскит или любую их комбинацию;

твёрдоокисный электролит, размещенный для пропускания ионов кислорода от катода к аноду, с электролитом в непрерывном контакте с анодом и катодом и с прямым электрохимическим окислением органического топлива в твердом состоянии, происходящим на аноде;

средства для подачи органического топлива в твердом состоянии в анодную камеру, при этом средства для подачи включают

изоляционную камеру;

входной клапан изоляционной камеры, расположенный между источником органического топлива в твердом состоянии и входом в указанную изоляционную камеру;

выходной клапан изоляционной камеры, расположенный между изоляционной и анодной камерами;

входной клапан продувки, сообщающийся с указанной изоляционной камерой; и

выходной клапан продувки, сообщающийся с указанной изоляционной камерой,

где средства для подачи приспособлены для подачи органического топлива в твердом состоянии к анодной камере без наличия воздуха в результате:

(a) закрытия выходного клапана изоляционной камеры и открытия входного клапана изоляционной камеры и продвижения органического топлива в анодную камеру,

(b) закрытия входного клапана изоляционной камеры для изолирования органического топлива в твердом состоянии в изоляционной камере,

(c) открытия входящего клапана продувки и выходящего клапана продувки и продувки изоляционной камеры воздухом,

(d) закрытия входного клапана продувки и выходного клапана продувки;

(e) открытия выходного клапана изоляционной камеры и продвижения органического топлива в твердом состоянии к анодной камере,

средства для удаления отходов;

средства для крепления анода, электролита и катода и

средства для отвода электричества.

2. Система топливного элемента по п.1, в которой перовскит представляет собой LaCo_3 , $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,9}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ или $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, где

A представляет собой Sr, Ba или Ca;

причем x и y имеют значение между 0,0 и 1,0 и

δ имеет значение менее чем 1,0.

3. Система топливного элемента по п.1, в которой катод представляет собой $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_x\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, La_2NiO_4 или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{3-\delta}$, где

x и y находятся между 0,0 и 1,0 и

δ имеет значение менее чем 1,0.

4. Система топливного элемента по п.1, в которой электролит представляет собой $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, $(\text{Bi}_2\text{O}_7)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,95}(\text{SrO})_{0,05}$, $\text{BaTh}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$, $(\text{Ce}_2)_{0,8}(\text{GdO}_{0,5})_{0,2}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ или $(\text{ZrO}_2)_{0,87}(\text{CaO})_{0,13}$.

5. Система топливного элемента по п.1, в которой электролит представляет собой стабилизированный иттрием оксид циркония или стабилизированный скандием оксид циркония.

6. Система топливного элемента по п.1, в которой органическое топливо в твердом состоянии представляет собой кокс, уголь, графит, биомассу, полимерные материалы или любую их комбинацию.

7. Система топливного элемента по п.1, которая способна работать при температурах между 450 и 900°C.

8. Система топливного элемента по п.1, где устройство для крепления анода, электролита и катода представляет собой керамическое клеевое средство и металлическую трубу, металлическую раму, металлическую конструкцию или металлическую пластину и включает токосъемник.

9. Система топливного элемента по п.8, в которой токосъемник и металлическая труба, металлическая рама, металлическая конструкция или металлическая пластина изготовлены из Fe и Cr в качестве основных компонентов и C, Mn, P, S, Si, N, Ti и Al в качестве второстепенных компонентов.

10. Система топливного элемента по п.8, в которой керамическое клеевое средство представляет собой адгезив Agemco 571.

11. Система топливного элемента по п.1, дополнительно включающая канал впрыскивания твердого вещества для подачи к аноду органического топлива в твердом состоянии;

впускной канал для подведения газа к катоду и

выпускной канал для удаления отходов и/или побочных продуктов.

12. Система топливного элемента по п.1, где анод представляет собой Ni, плакированный Cu, Au и/или Ag методом нанесения покрытия путем химического восстановления.

13. Система топливного элемента, включающая батарею систем топливных элементов по любому из пп.1-12.

14. Способ генерирования электрической энергии из органического топлива в твердом состоянии, включающий следующие стадии:

приготовление системы топливного элемента по любому из пп.1-13;

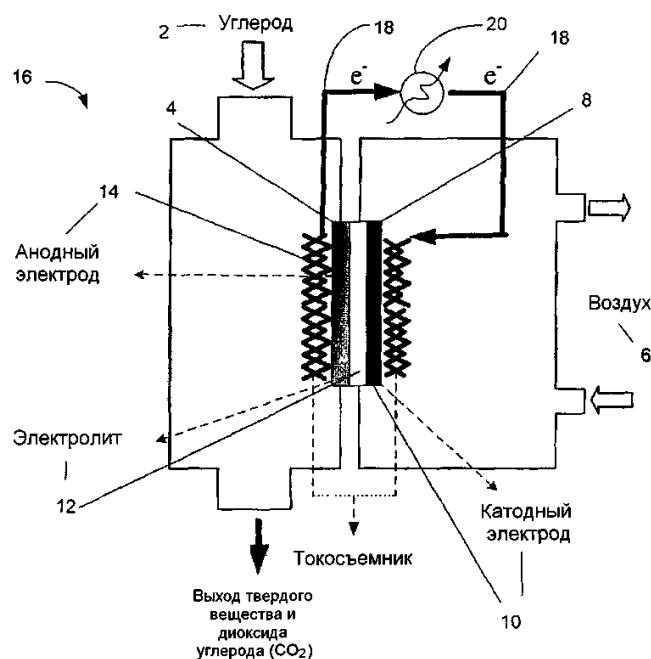
подача органического топлива в твердом состоянии в систему топливного элемента, так что органическое топливо в твердом состоянии находится в контакте с анодом, при этом анод является плакированным медью;

удаление отходов из системы топливного элемента;

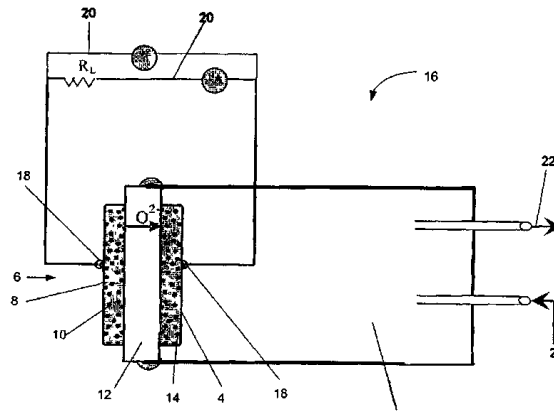
образование ионов кислорода из кислородсодержащего источника на катоде;

перенос ионов кислорода, сформированных на катоде, к аноду через указанный твердооксидный электролит с анодными катализаторами из оксида Ce, оксида Ce-Zr, оксида Ce-Y, Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, перовскита и/или любой их комбинации;

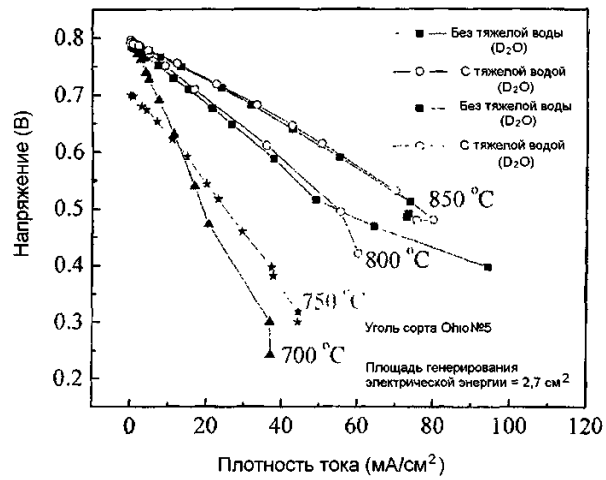
катализирование реакции ионов кислорода с органическим топливом в твердом состоянии для прямого окисления органического топлива в твердом состоянии на аноде для получения продукта и электрической энергии.



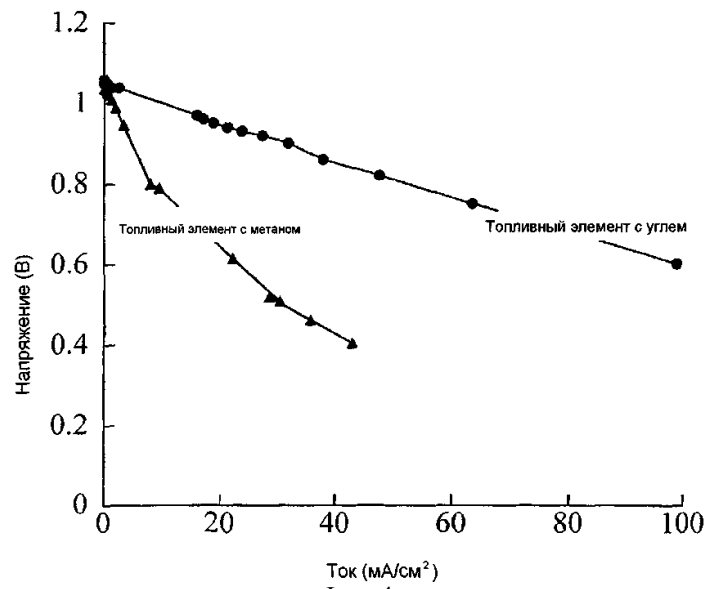
Фиг. 1



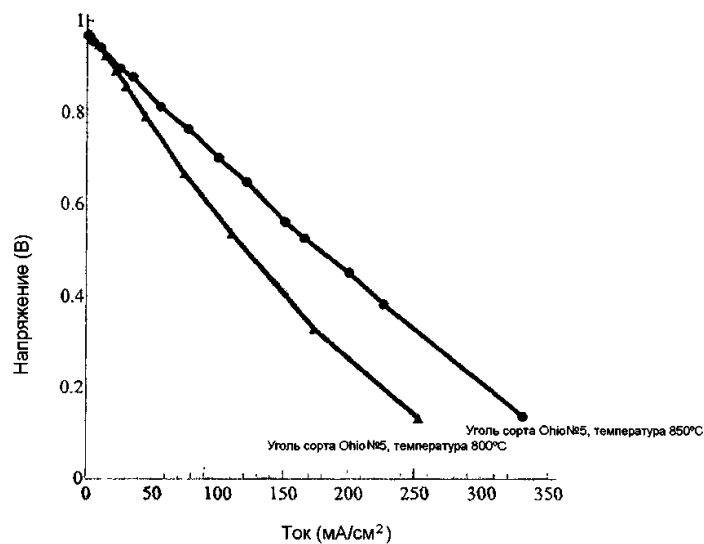
Фиг. 2



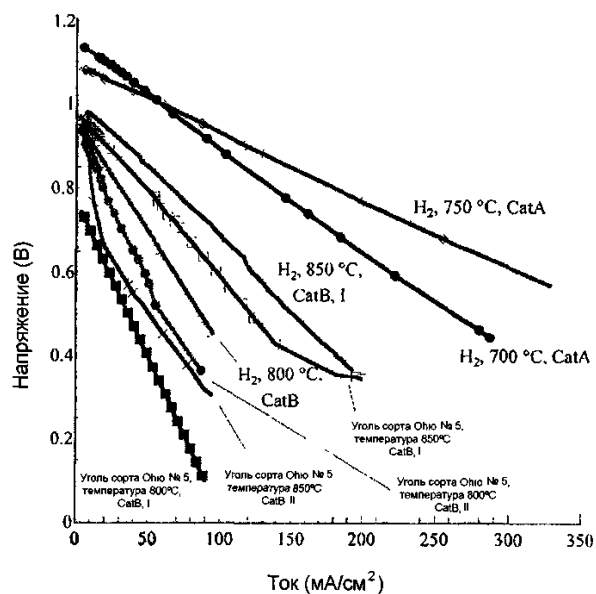
Фиг. 3



Фиг. 4

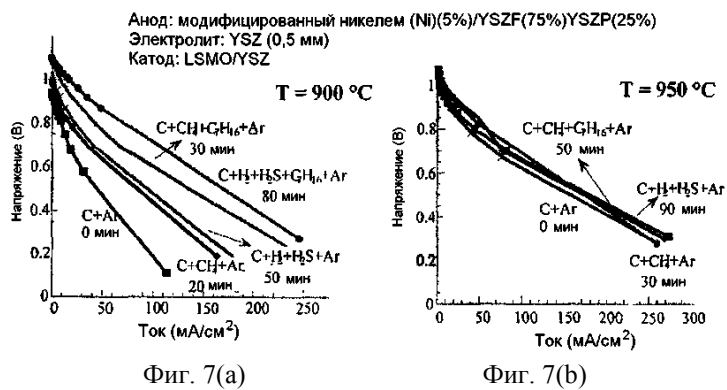


Фиг. 5



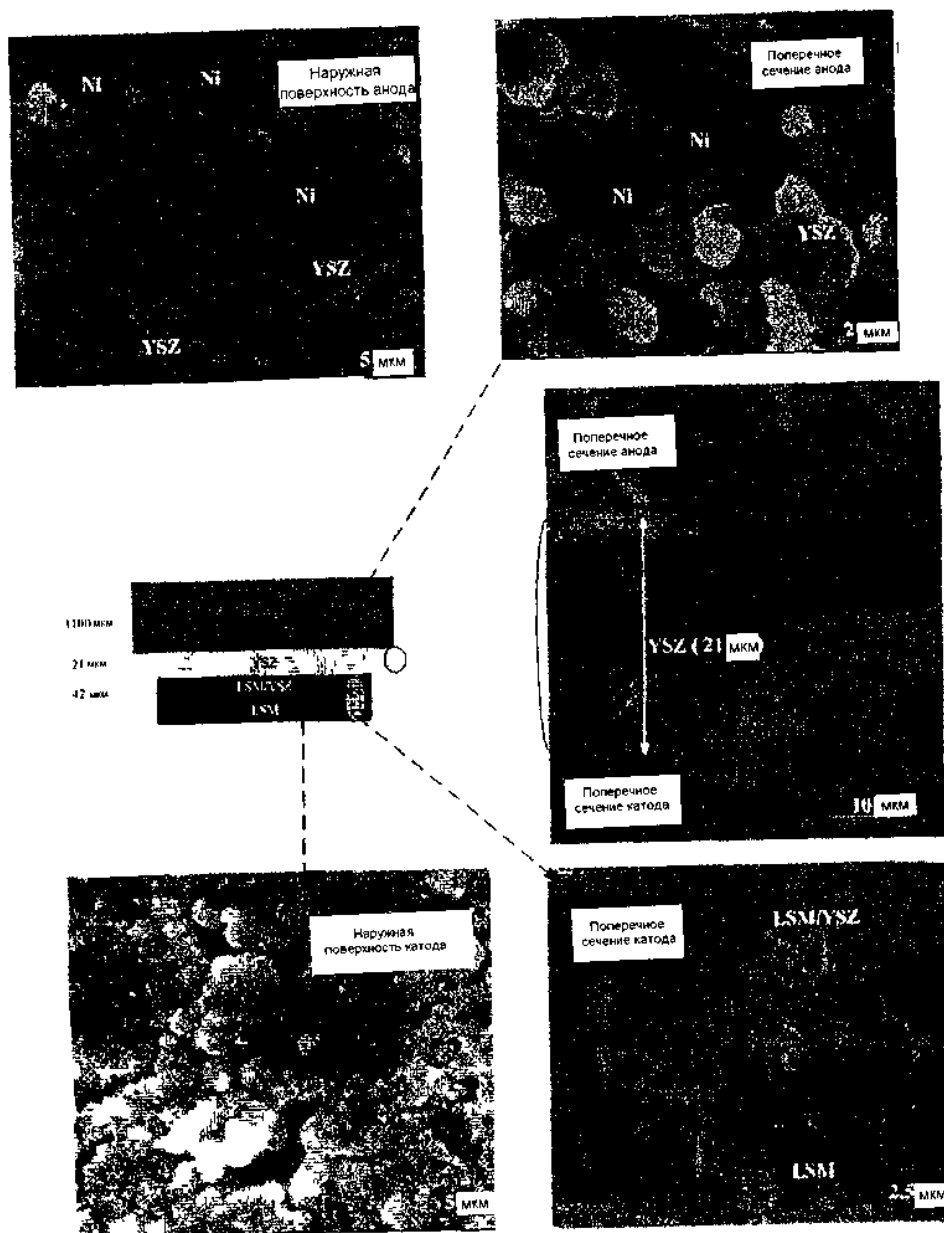
Фиг. 6

$C+CH_4+Ar$: Кокс/75%CH₄/25%Ar
 $C+CH_4+C_2H_{16}+Ar$: Кокс/70.35%CH₄/4.65%C₂H₁₆/25%Ar
 $C+H_2+H_2S+Ar$: Кокс/74.925%H₂/0.075%H₂S/25%Ar
 $C+Ar$: Кокс/100%Ar
 $C+H_2+H_2S+C$: Кокс/70.28%H₂/0.0703%H₂S/4.65%C₂H₁₆/25%Ar

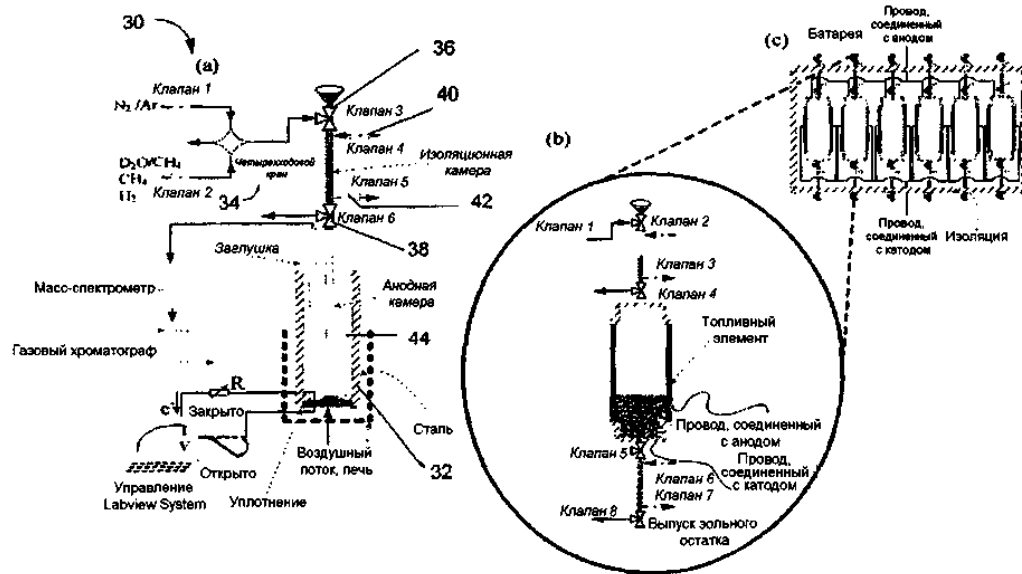


Фиг. 7(a)

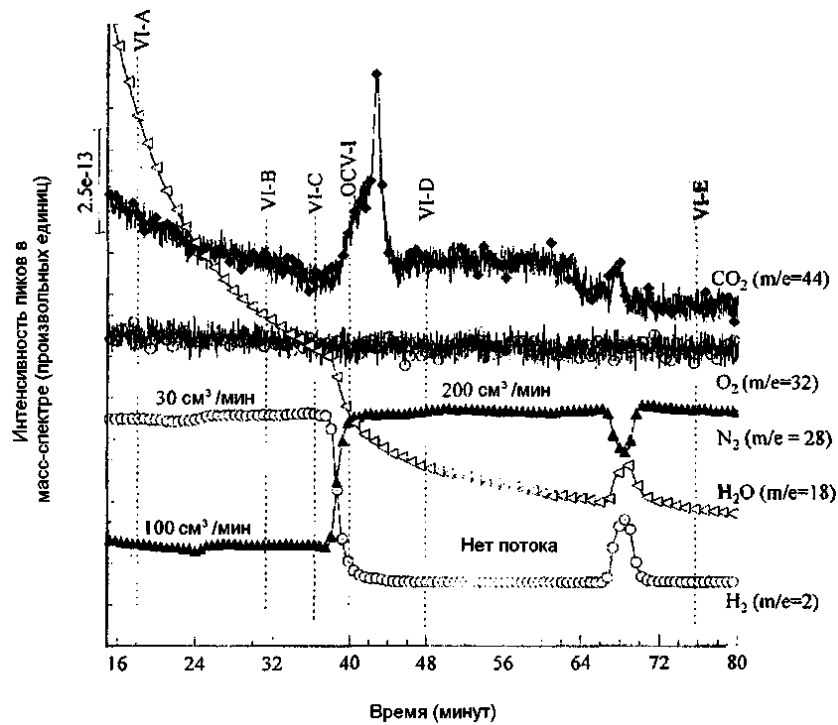
Фиг. 7(b)



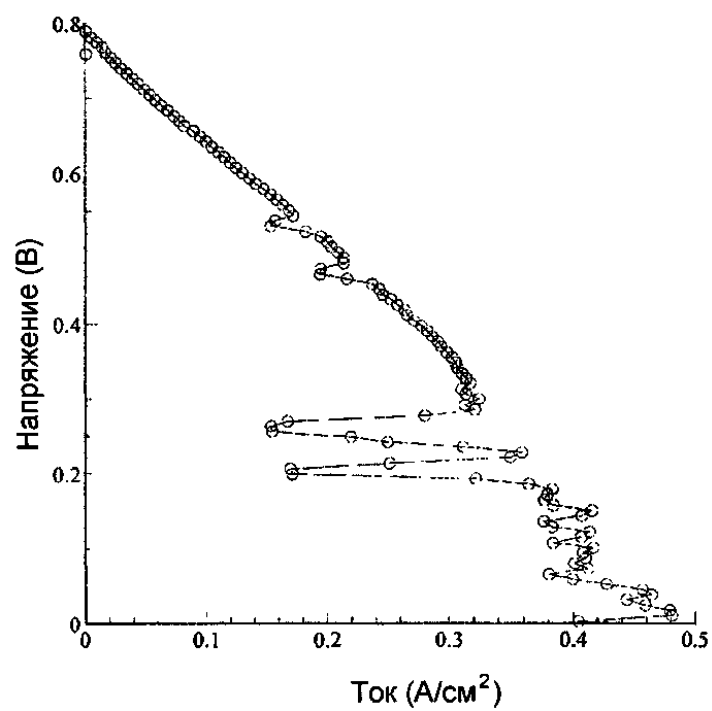
Фиг. 8



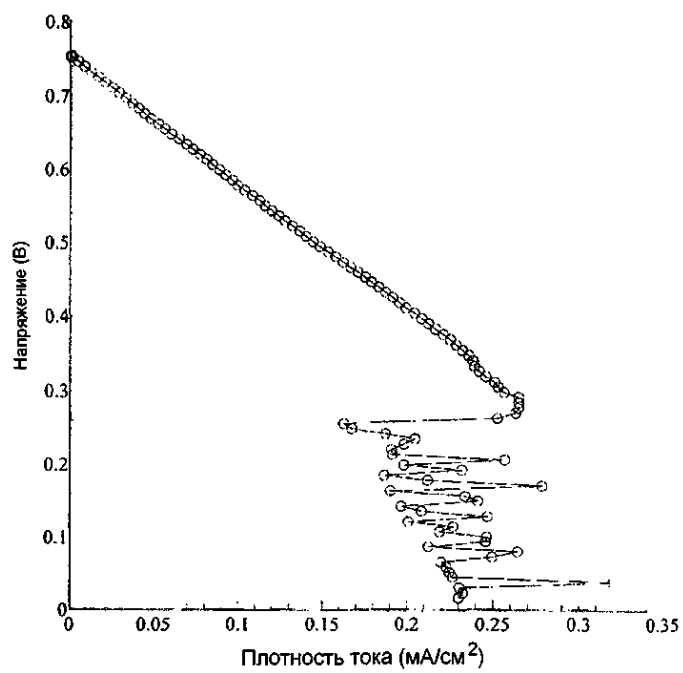
Фиг. 9



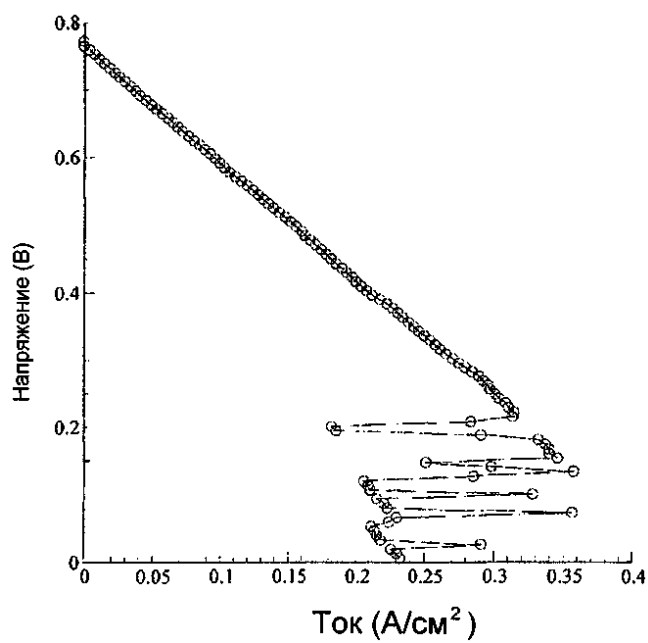
Фиг. 10



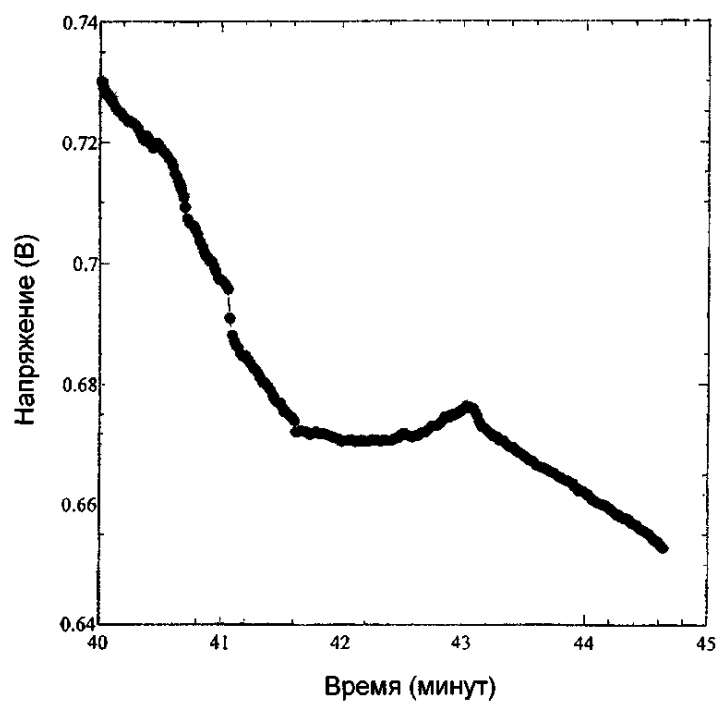
Фиг. 11



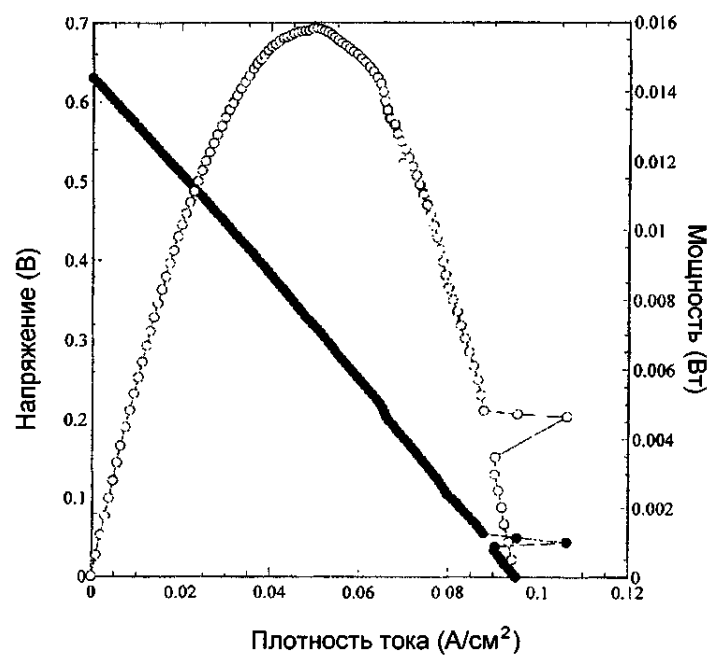
Фиг. 12



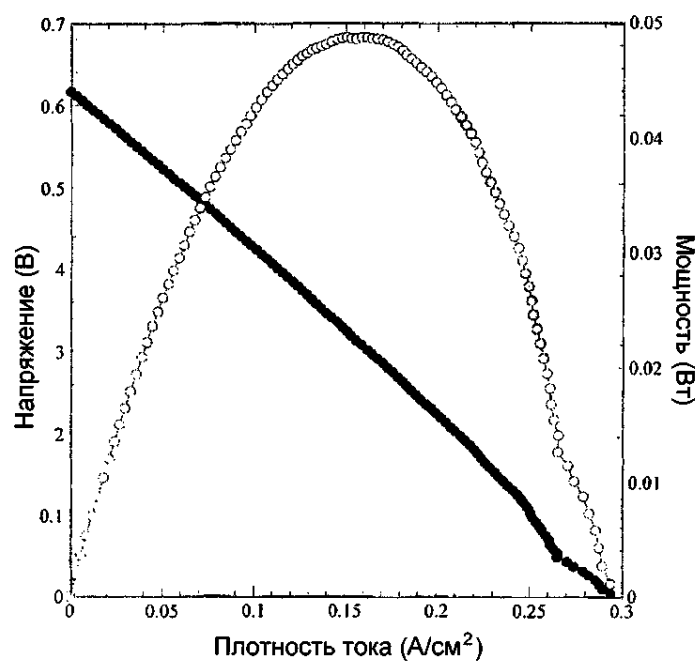
Фиг. 13



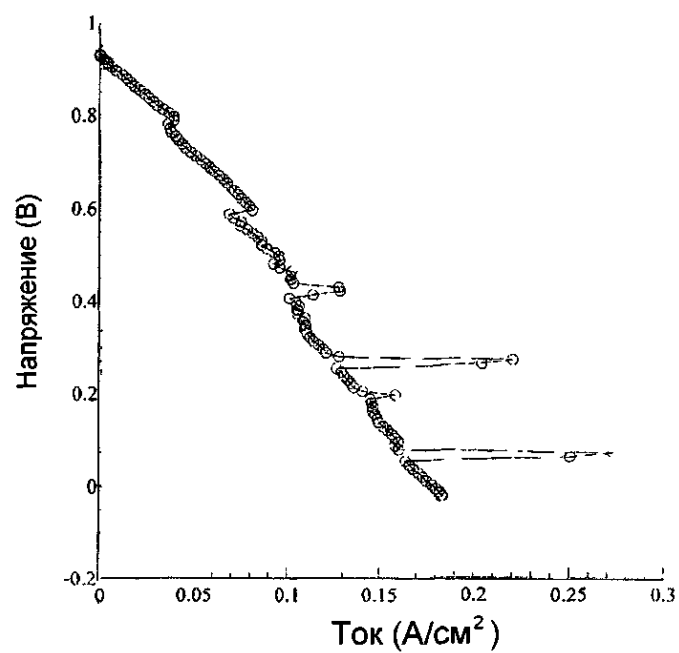
Фиг. 14



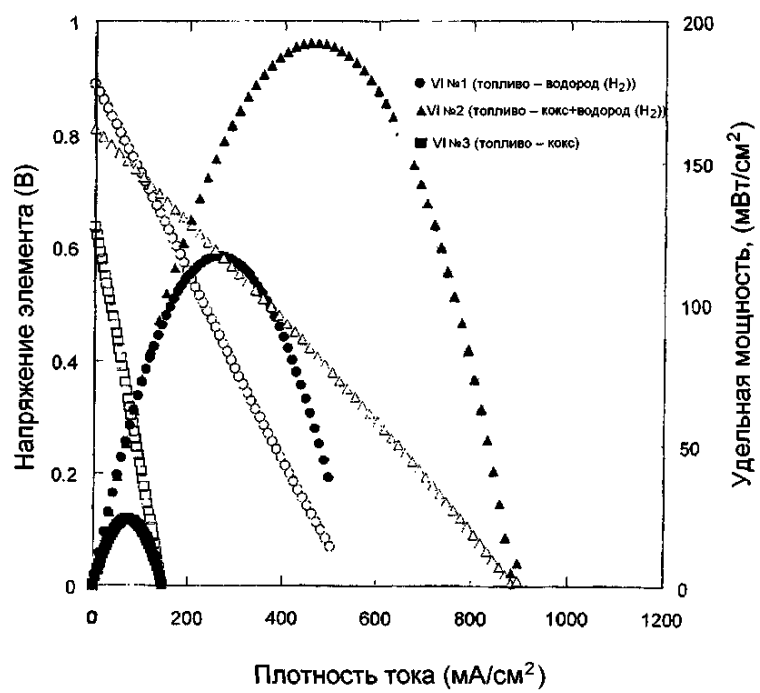
Фиг. 15



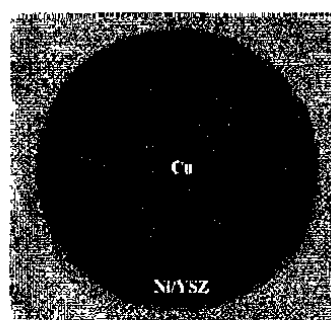
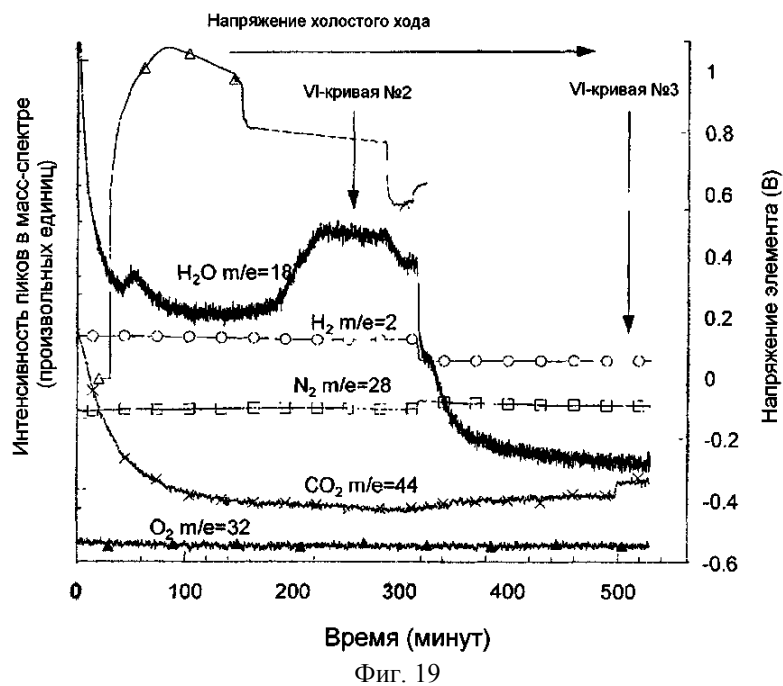
Фиг. 16



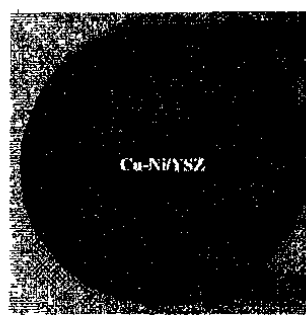
Фиг. 17



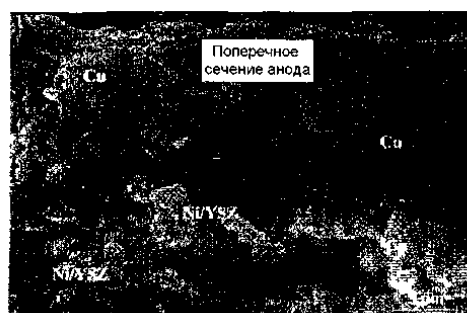
Фиг. 18



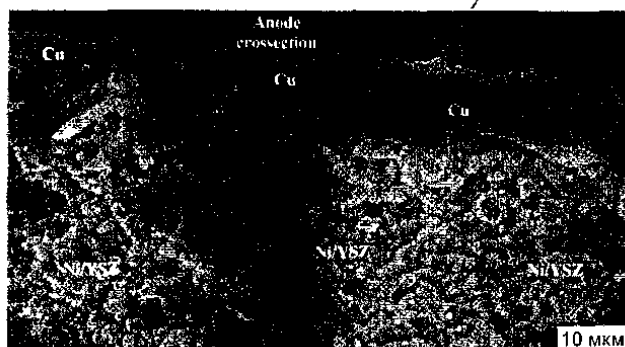
(а) Перед взаимодействием с природным газом



(б) После взаимодействия с природным газом

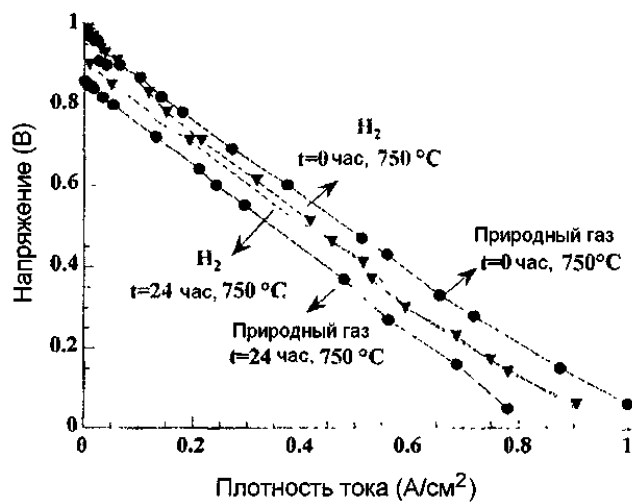


(с) После взаимодействия с природным газом

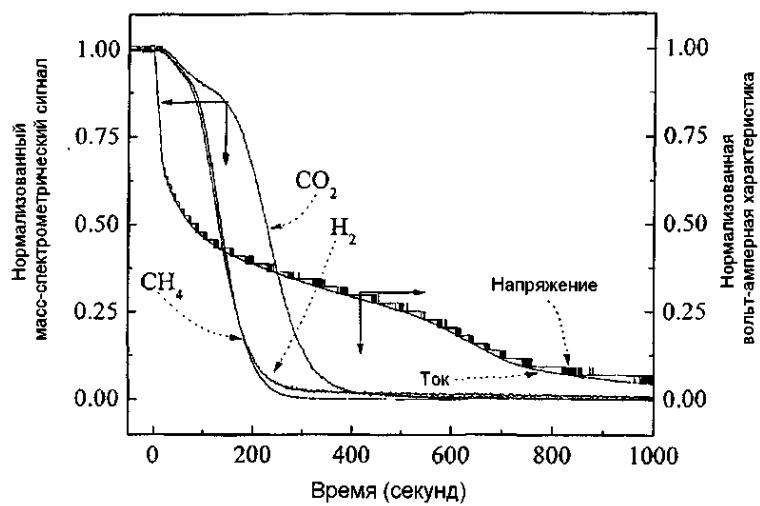


Фиг. 20

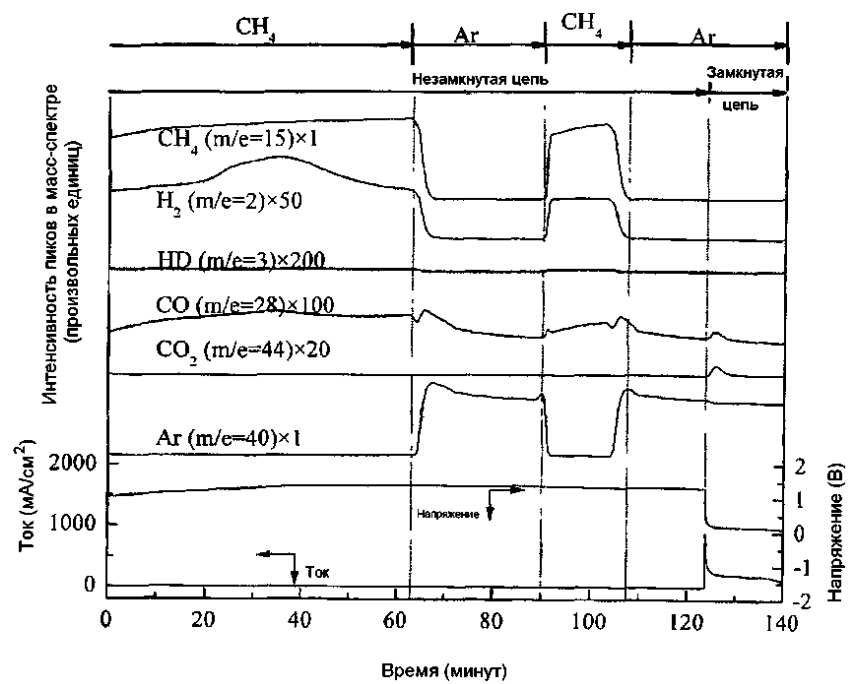
Cu-Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM
Получено методом литья пленки



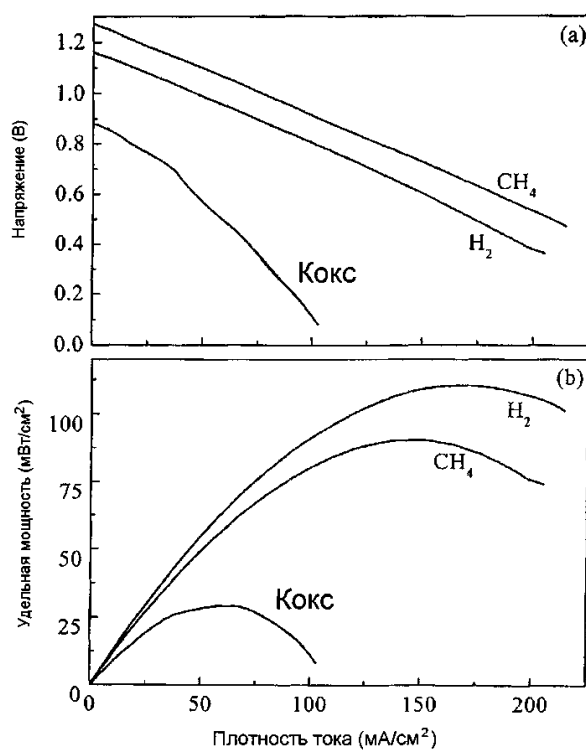
Фиг. 21



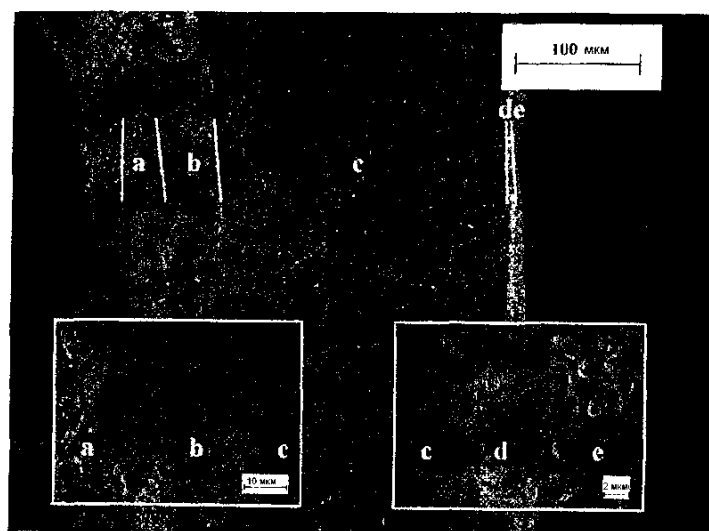
Фиг. 22



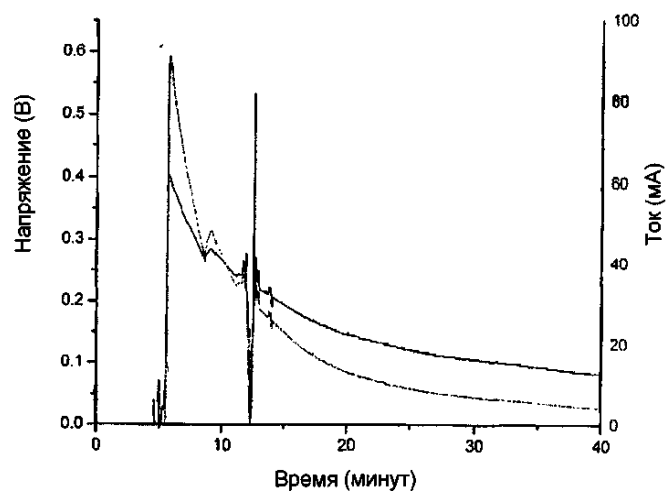
Фиг. 23



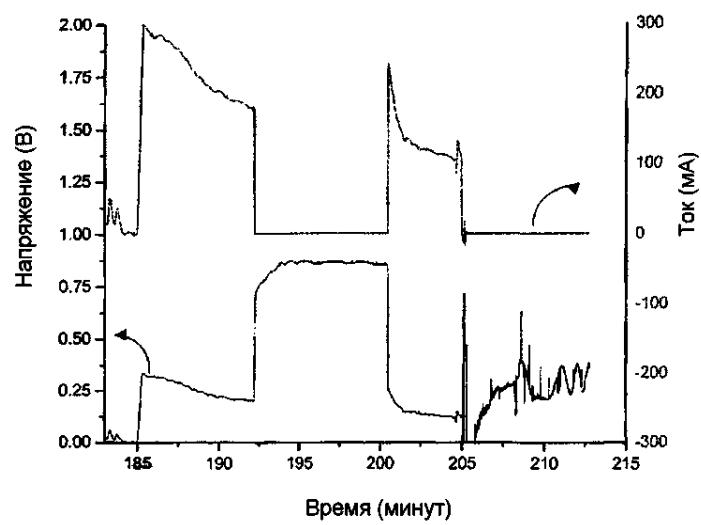
Фиг. 24



Фиг. 25



Фиг. 26



Фиг. 27

