



(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: **H 01 M 8/10** **H 01 M 8/12**

(21) Patentansøgning nr: **PA 2000 00170**

(22) Indleveringsdag: **2000-02-02**

(24) Løbedag: **2000-02-02**

(41) Alm. tilgængelig: **2001-08-03**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2003-08-11**

(73) Patenthaver: **Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby, Danmark**

(72) Opfinder: **Niels Christiansen, Violvej 3, 2820 Gentofte, Danmark**

(54) Benævnelse: **Faststofoxid brændselscelle og anvendelser heraf**

(56) Fremdragne publikationer:

GB A 2262382

US A 4476196

(57) Sammendrag:

Faststofoxid brændselscelle med en plan understøtning i form af en porøs plade der understøtter på en planoverflade et lag af elektrodeaktivt materiale og er forsynet med interne gasleveringskanaler, som er integreret i pladen.

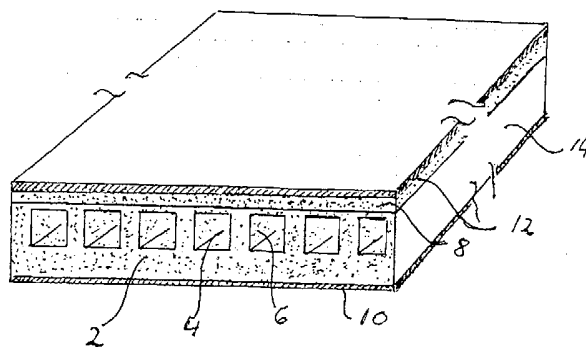


FIG. 1

Den foreliggende opfindelse angår faststofoxid brændsels-
celler og nærmere bestemt typen af plane, faststofoxid
brændselsceller med elektrodemateriale afsat på en understøt-
ning med integrerede kanaler til fordeling af cellereak-
5 tantgasser.

I dag fremstilles faststofoxid brændselsceller (SOFC) ho-
vedsagelig i to forskellige udformninger, som rørformede
typer og flade, plane typer. De forskellige brændselscelle-
10 udformninger har fordele og ulemper eksempelvis en simpel
gasmanifoldning og strukturel driftsikkerhed i rørformede
typer, og kompakthed samt en mulighed for mindre materiale-
forbrug i de flade, plane celleudformninger. Cellestabler
med flade plane celler viser særdeles lavt spændingstab på
15 grund af disse cellers lave areal specifikke interne mod-
stand.

De for nylig udviklede afsatte tynde elektrolytter i disse
flade, plane celletyper med en forbedret elektrode ydeevne
20 medfører at disse cellers drifttemperatur nedsættes fra de
tidligere påkrævede 1000°C, som er typisk for de selvbårne
elektrolytceller, til en temperatur på ca. 800°C uden at
den samlede celleydeevne reduceres når beregnet på are-
alspecifik elektrisk kraft. Den lavere drifttemperatur mu-
25 liggør at man kan anvende metalliske bipolære separations-
plader mellem cellerne. De metalliske konstruktionsmateria-
ler, der anvendes til manifoldning og varmeoverføring, fø-
rer til større driftsikkerhed og lavere fremstilling.

30 Eksempler på SOFC med tynde elektrolytter afsat på anoden
eller katoden er anført i litteraturen (Advances in the
Anode Supported Planar SOFC Technology; H.P. Buchkremer et

al., Electrochemical Proceedings, Vol. 97-18 (1997); Thin Anode Supported SOFC; S. Primdahl et al., Electrochemical Society Proceedings, Vol. 99-19 (1999); og Advances in Tubular Solid Oxide Fuel Cell Technology; S.C. Singhal, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-1 (1995)). Især har flade plane celler med anodebåren tyndlags elektrolyt væsentlige fordele, deriblandt en lav kontaktmodstand mellem elektrolytten og anoden og en nemmere og billigere fremstillingsmetode baseret på sammenbrænding af cellekomponenter.

Anodestrukturen fremstilles almindeligvis ved tapestøbning ud fra en blanding af nikkeloxid- og zirkoniumoxidpulver med en lagtykkelse på ca. 0,1 til 1 mm. Et tyndt elektrolytlag afsættes på anodeunderstøtningslaget ved spraystøbning, dybstøbning, lagstøbning eller elektroforetisk afsætning. Lagtykkelse af de tynde elektroder er typisk 10-50 μm . Ved den sidste brænding opnås en flerelagstruktur, og anodelaget bliver porøst med en åben porøsitet fra 30-60%, mens elektrolytlaget gastæt fortættes. Endvidere dannes et 3-fase grænselag (anode-elektrolyt-porøst), hvor anode-elektrokatalytiske reaktioner foregår. Reaktionshastigheden ved elektrodereaktionerne er begrænset af brændselsgassens og de gasformige reaktionsprodukters transport gennem den porøse anodestruktur. Trefase grænselagets karakteristika og anodens porøsitet deltager derfor i den samlede spændingspolarisation i cellen. En løsning på dette problem er at underinddele anoden i et tyndt aktivt anodelag med en typisk tykkelse på 1-50 μm og et anodeunderstøtnings- og strømsamlingslag med en typisk tykkelse på 50-1000 μm . Disse lag består almindeligvis af den samme nikkeloxid og zirkoniumoxidblanding. Imidlertid leverer denne struktur sta-

digvæk ikke den nødvendige effektive gastilførelse gennem den porøse åbne struktur i kombination med en høj mekanisk stabil understøtning af elektrolytlaget. GB patentansøgning nr. 2.262.382 omhandler en metode til fremstilling af en

5 keramisk understøtning til højtemperaturbrændselsceller. Denne understøtning fremstilles ud fra et porøst keramisk legeme med integrerede gaskanaler. Legemets overflade er på alle sider forseglet med gastætte lag med undtagelse af enkelte overfladeregioner, der forbliver porøse. Legemet er

10 beregnet til understøtning af præfabrikerede folie-type brændselsceller, eller andre brændselscelle komponenter. Andre problemer med en effektiv mekanisk og elektrisk kontakt mellem det porøse anodeunderstøtningslag og bipolarer plader som indeholder anodegasleveringskanaler er stadigvæk

15 uløste. Det er forsøgt at forbedre den elektriske kontakt ved at anvende nikkelfilt mellem anodeunderstøtningslaget og de metalliske bipolarer plader og indgraving af riller i de faste metalliske bipolarer plader for at danne gasleveringskanaler. Disse løsninger er dyre og ikke anvendelige i

20 kommerciel sammenhæng i SOFC teknologien.

Det generelle formål med opfindelsen er således at tilvejebringe en forbedret SOFC med integrerede gasleveringskanaler, celleunderstøtning og anodelag. Endvidere har opfindelsen til formål at muliggøre SOFC produktion med store

25 cellearealer baseret på en økonomisk fremstillingsmåde og billigere materialer.

Opfindelsen er således en faststofoxid brændselscelle med

30 en plan understøtning i form af en porøs plade der er forsynet med interne gasleveringskanaler, som er integreret i pladen. Brændselscellen er ejendommelig ved, at den porøse

plade understøtter på en planoverflade et lag af elektrode-aktivt materiale.

5 Ved en specifik udførelsesform af opfindelsen består et understøtningsselement i en SOFC af en porøs flad plade 2 der indeholder et antal kanaler 4. Kanalerne er omgivet på alle sider af en porøs væg 6 som vist i vedlagte Fig. 1. Pladens længde, bredde og tykkelse definerer den flade plades dimension, hvor længden er større end eller lig med bredden, og bredden er større end eller lig med tykkelsen. Tvær-
10 snitsarealet af pladen er defineret ved bredden og tykkelsen, mens overfladen er defineret af pladens længde og bredde. Kanalerne forløber parallelt med pladens længde. På en af overfladerne afsættes anodelag 8 som et tyndt porøst lag. Den modsatte overflade er dækket af et tæt lag 10. På overfladen af det porøse anodelag afsættes et tyndt tæt elektrolyttag 12.

I en anden udførelsesform dækker det tætte elektrolyttag 12
20 endvidere kanter 14 af pladen eller kun kanter der er parallelle med de aflange gaskanaler. Ved yderligere en udførelsesform dækker det tætte elektrolyttag en af overfladerne mens siderne eller en del af siderne er gasimpermeable.

25 Den porøse plade med interne gaskanaler kan fremstilles ved ekstrusion. Lagene kan afsættes på pladen ved forskellige metoder, såsom samekstrusion, presstøbning, termisk sprayning, dybstøbning, trykning, støbning, laminering, elektroforetisk afsætning, udfældningsafsætning, elektrokemisk afsætning og kemisk dampafsætning. Pladen udsættes for reducerende gasser under drift, hvilket tillader anvendelse af
30 materialer såsom ferritisk rustfrit stål, nikkelbaserede

legeringer og legeringer med et højt kromindhold. Disse metalliske materialer giver pladen en væsentlig forbedret mekanisk stabilitet og en høj termisk konduktivitet og sikrer hermed en høj ydelsesevne af brændselscellen selv ved store celledimensioner. De tynde afsatte lag der penetrerer en del af den porøse plade bliver en integreret del af pladen og bidrager til en høj stabilitet og høj celleydeevne. Den dimensionelle stabilitet og fasthed af pladen muliggør fællesbrænding af de tynde, afsatte lag og en større termisk ekspansionsflexibilitet mellem de aktuelle materialer end i de kendte brændselsceller. Opfindelsen forbedrer termisk cykling og redoxstabilitet i anode og anodestrøm opsamlingslag, da det samlede nikkelindhold i lagene er reduceret betydeligt i sammenligning med kendte anodeunderstøttede SOFC. Ydermere bibeholdes en tæt mekanisk og fysisk kontakt mellem de forskellige lag under termisk cykling og redoxcykling.

Indtrængen af de tynde afsatte lag på anodesiden i den porøse plade og på den modsatte katodeside er afgørende for en tilstrækkelig elektrisk og mekanisk kontakt imellem lagene. Dette er især vigtigt ved termisk cykling i en celledestabel og ved interne reforming betingelser, hvor pladen tolererer stor termomekanisk stress. Det tynde, tætte lag på katodesiden i den porøse plade beskytter det porøse metalliske materiale mod oxidation og separerer anodegassen fra katodegassen.

Det tætte lag kan fremstilles ud fra en blanding af oxidkeramiske materialer, som herefter trænger ind i overfladeporerne i den porøse plade og danner en integreret kompositbasestruktur. Udvidelse og spaltning af disse typer kerami-

ske materialer, som forekommer i de traditionelle tykke plader og de keramiske bipolære plader der anvendes i de kendte SOFC, er hermed elimineret. En effektiv elektrisk kontakt mellem anodestrømsopsamlingslaget og katodestrømsopsamlingslaget er etableret i den blandede keramiske metal-

5 liske interfase struktur.

Porerne i den porøse plade kan imprægneres med en katalysator til intern dampreforming eller intern partiel oxidation af karbonøse brændselsgasser.

10

Gasserne, der sendes til brændselscellens elektroder, kan indeholde partikler fra fødegassen eller fra brændselsfremstillingssystemet. Cellens ydeevne aftager med tiden når partikkelformede urenheder afsættes på elektrodeoverfladen under celledriften.

15

Fordelen ved brændselscellen ifølge opfindelsen er at den porøse plade med dens interne gaskanaler virker som en partikkelfælde eller filter som forhindrer partikkelformet materiale i at indtrænge i elektrodearealet, hvor elektrodereaktionerne finder sted.

20

Brændselscellen ifølge opfindelsen er derfor særlig anvendelig til drift med fødegasser som indeholder støv eller andre partikkelformede materialer.

25

På grund af den porøse plades metalliske egenskab kan metoder såsom lodning og svejsning anvendes til at manifolde plader eller til at forbinde et større antal plader for at fremstille større cellestrukturer. Pladens plane geometri med dens afsatte tynde anode og elektrolytlag og katodeaf-

30

spærringslag muliggør en strukturel gentagelse, hvilket tillader sekventiel dannelse af lagdelte brændselscellestabler med en minimal intern elektrisk modstand og maximal strukturstabilitet.

5

Tykkelsen af hver af de porøse plader er typisk i området fra 2 mm til 30 mm, fortrinsvis fra 4 mm til 6 mm, gaskanalerne i pladen har et tværsnitsareal fra 0,5 mm² til 1000 mm², fortrinsvis fra 2 mm² til 20 mm². Porøsiteten er fra 20 til 90 vol.%, fortrinsvis 30 til 70 vol.%. Den gennemsnitlige porestørrelse i pladen er på 0,1 µm til 500 µm, fortrinsvis på 1 µm til 50 µm.

10

Eksempel 1

15 Ferritisk rustfrit stål pulver med sammensætning Fe₂₂Cr og en pulverpartikkelstørrelse på 100 µm blandes i en æltemølle med 6 vol.% methylcellulose og 44 vol.% vand. Den fremstillede pasta ekstruderes i et langt planelement med en tværsnitsdimension 5x150 mm og med 37 interne aflange kanaler med en tværsnitsdimension på 3x3 mm². Hver kanal er omgivet af en aflang væg med en vægtykkelse på 1 mm. Den således ekstruderede profil skæres i længder på 300 mm i det grønne stadium og tørres herefter for at fjerne vandindholdet. De tørrede porøse plader spraymales på en af de plane overflader med en stabiliseret opslæmning bestående af en blanding af NiO pulver og zirkoniumoxid pulver dopet med 8 mol% yttriumoxid i et organisk opløsningsmiddel som almindeligvis anvendes i traditionelt spraymalingudstyr. Laget afsættes i en jævn lagtykkelse på 10 µm og tørres. Et yderligere lag bestående af en ren finkornet og veldispergeret zirkoniumoxid opslæmning dopet med 8 mol% yttriumoxid

20

25

30

spraymales herefter på det første lag i en jævn tykkelse på 5 μm .

5 Til sidst sintres den belagte plade i en hydrogen atmosfære ved 1250°C.

PATENTKRAV

1. Faststøfoxid brændselscelle med en plan understøtning i form af en porøs plade, der er forsynet med interne gasleveringskanaler, som er integreret i pladen, **kendetegnet ved**, at den porøse plade understøtter på en planoverflade et lag af elektrodeaktivt materiale.
5
2. Faststøfoxid brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at en plan overflade på den modsatte side af den overflade der understøtter det elektrode aktive materiale er forsynet med et tæt lag af gasimpermeable og elektronisk ledende materiale.
10
3. Faststøfoxid brændselscelle ifølge krav 2, **kendetegnet ved**, at det tætte lag er et keramisk- og/eller metallisk lag.
15
4. Faststøfoxid brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at laget med det elektrodeaktive materiale er aktivt i elektrokemiske anodereaktioner og laget er dækket med et andet tæt lag af elektrolytmateriale.
20
5. Faststøfoxid brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den porøse plade er fremstillet ud fra ferritisk rustfrit stål, nikkelbaserede legeringer og/eller legeringer med højt kromindhold.
25
6. Faststøfoxid brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den porøse plades kant er gasimpermeabel.
30

7. Faststofoxidd brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at kanten i den porøse plade understøtter et tæt lag af elektrolytmateriale.
- 5 8. Faststofoxidd brændselscelle ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den porøse plade er katalytisk aktivt ved omsætning af fødegas til brændselscelle reaktantgas.
9. Anvendelse af en faststofoxidd brændselscelle
- 10 ifølge et hvilket som helst af de foregående krav til fremstilling af kraft ud fra partikkelholdig brændselsgas.

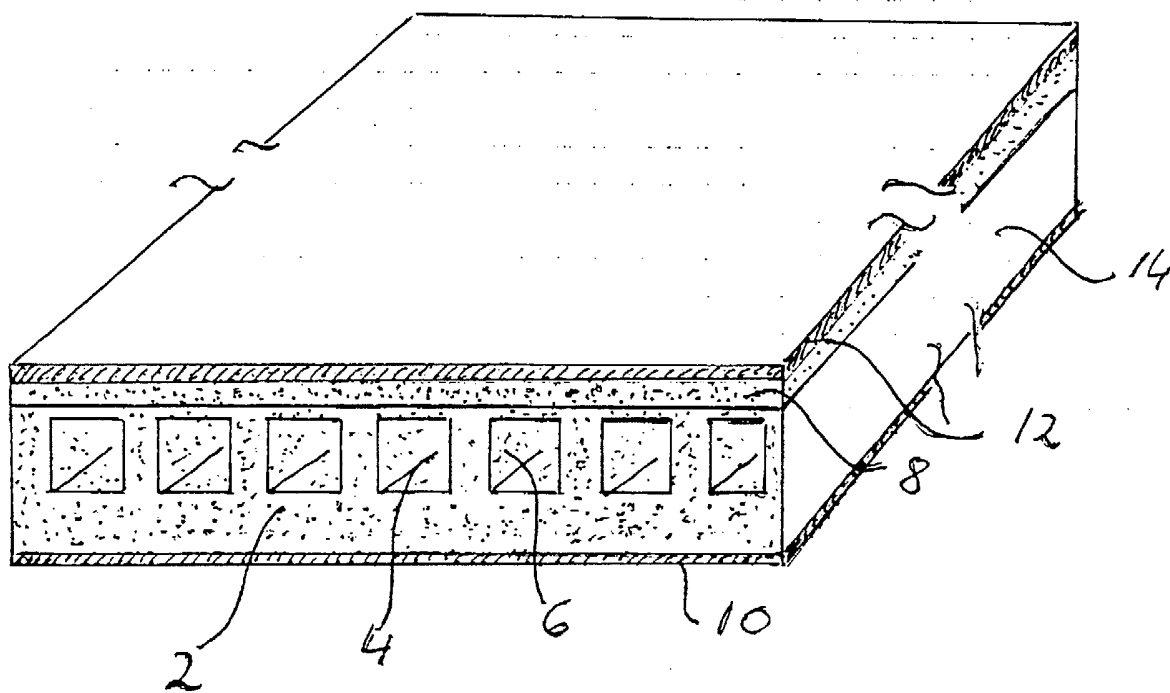


FIG. 1