

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 8/12

C25B 9/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199534.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160820C

[22] 申请日 1996.11.8 [21] 申请号 96199534.3

[30] 优先权

[32] 1995.11.14 [33] US [31] 08/557,952

[86] 国际申请 PCT/US1996/017953 1996.11.8

[87] 国际公布 WO1997/018597 英 1997.5.22

[85] 进入国家阶段日期 1998.7.3

[71] 专利权人 兹特克公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 M·S·苏

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

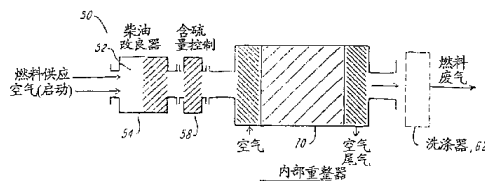
代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于碳氢化合物燃料的高温电化学换能器

[57] 摘要

一种具有低内阻的耐硫电化学换能器，它能够直接处理含硫成分高达 50ppm 的碳氢化合物燃料，且超过此含硫量情况下，不会产生永久性结构损坏或整体操作性能不会经历显著的和/或持久的下降。该电化学换能器是一种具有工作温度在约 600℃~1200℃ 范围的高温燃料电池，能够内部汽化和/或重整碳氢化合物燃料。一个或多个换能器构件，如联接器、联接器接触表面、燃料电极和氧化剂电极由含有至少氧化铬和碱金属氧化物的所选混合物构成。



ISSN 1008-4274

1. 一种电化学换能器, 包括  
一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化物电极材料的电解质层,

5 具有相对接触面为相邻电极提供电连接的联接器, 以及  
用于将引入燃料电极的燃料反应物和引入氧化剂电极的氧化剂反应物的至少一种引入的装置,

其中, 至少一个联接器、联接器接触表面之一、燃料电极和氧化剂电极包含含有至少氧化铬和碱性金属氧化物的所选混合物, 其中碱性金属氧化物选自氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化铊、氧化钡和氧化镭, 其中所述混合物是不含镧的混合物。

2. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中电化学换能器是燃料电池。

3. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中氧化铬是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

4. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中所选混合物中的金属氧化物包括  $\text{MgO}$ 。

5. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中所选混合物还包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

6. 权利要求 5 的电化学换能器, 其中在所选混合物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低于 50% 摩尔。

7. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中至少联接器接触表面之一由所选混合物构成。

8. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中至少燃料电极材料之一和面对所述燃料电极的联接器部分由  $\text{NiO}$  成分构成。

9. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中所述换能器的操作温度至少在约  $600^\circ\text{C}$ , 换能器在操作期间按照电化学反应产生电。

10. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中换能器的操作温度至少在约  $600^\circ\text{C}$ , 燃料反应物是液态碳氢化合物燃料, 换能器还包括在其操作期间用于从内部蒸发至少一部分液态燃料的装置, 或在换能器操作期间用于从外部蒸发至少一部分液态燃料的装置。

11. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中换能器的操作温度至少在约  $600^\circ\text{C}$ , 换能器还包括将引入其中的碳氢化合物燃料从内部重整成反应物物料的内部重整装置。

12. 权利要求 1 的电化学换能器, 其中换能器的操作温度至少在

约 600℃，且在其操作期间产生废热，换能器还包括借助换能器废热将引入其中的碳氢化合物燃料重整成反应物物料的装置。

13. 权利要求 1 的电化学换能器，其中换能器的操作温度至少在约 600℃，且在其操作期间产生燃料废气，换能器包括借助换能器废气，  
5 将至少一部分引入其中的碳氢化合物燃料重整成反应物物料的装置。

14. 权利要求 1 的电化学换能器，其中换能器在其操作期间产生含有 CO<sub>2</sub> 的废气，其中所述换能器还包括用于从燃料废气中收集 CO<sub>2</sub> 的装置。

15. 权利要求 1 的电化学换能器，其中换能器是平板状固态氧化物燃料  
10 物燃料电池。

16. 一种权利要求 1 的电化学换能器，其中

电解质包括许多一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质板，以及

15 联接器包括许多联接器板，该联接器板为相邻电极表面提供电接触，联接器板和电解质板交替地堆叠在一起形成换能器组件。

17. 一种电化学换能器，包括

一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质层，

20 具有相对接触面为相邻电极提供电连接的联接器，以及将燃料反应物引入燃料电极和将氧化剂反应物引入氧化剂电极的装置，

其中，燃料电极材料包括氧化铬。

18. 权利要求 17 的电化学换能器，其中该电化学换能器是平板状固态氧化物燃料电池。

25 19. 权利要求 17 的电化学换能器组件，其中氧化铬是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

20. 权利要求 17 的电化学换能器，其中所述燃料电极材料还包括金属氧化物如氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡或氧化镭。

21. 权利要求 17 的电化学换能器，其中所选燃料电极材料还包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

30 22. 权利要求 21 的电化学换能器，其中在所选燃料电极材料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量低于 50% 摩尔。

23. 权利要求 17 的电化学换能器，其中，联接器和联接器接触表

面至少之一由含有至少氧化铬和碱性金属氧化物的所选混合物构成，并且其中所述混合物是不含镧的混合物。

24. 权利要求 23 的电化学换能器，其中氧化铬材料是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

25. 权利要求 23 的电化学换能器，其中连接器由含有氧化铬和  $\text{MgO}$  的所选混合物构成。

26. 权利要求 23 的电化学换能器，其中所选混合物还包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

27. 权利要求 26 的电化学换能器，其中在所选混合物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量低于 50% 摩尔。

28. 权利要求 23 的电化学换能器，其中连接器的接触表面是由所选混合物构成，其中的金属氧化物是  $\text{MgO}$ 。

29. 一种电化学换能器，包括

一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质层，

具有相对接触面为相邻电极提供电连接的连接器，以及

用于将引入燃料电极的燃料反应物和引入氧化剂电极的氧化剂反应物的至少一种引入的装置，

其中，至少一个连接器、至少连接器接触表面之一、燃料电极和氧化剂电极包括含有至少铬和碱性金属的所选混合物，其中碱性金属选自铍、镁、钙、锶、钡和镭，其中所述混合物是不含镧的混合物。

30. 权利要求 29 的电化学换能器，其中电化学换能器是燃料电池。

31. 权利要求 29 的电化学换能器，其中所选混合物还包括铝。

32. 权利要求 29 的电化学换能器，其中在所选混合物中的铝含量低于 50% 摩尔。

## 用于碳氢化合物燃料的高温电化学换能器

背景技术

5 本发明涉及高温电化学换能器，更具体地，涉及到处理碳氢化合物燃料的电化学换能器。

电化学换能器如燃料电池，已经被当作将来自燃料原料的化学能直接转化成电能的装置。典型的燃料电池主要由一系列的电解质单元，其中燃料和氧化剂电极附着在其上，和一类似系列的设置在电解质单元之间的用以提供串联电联接的联接装置所构成。电通过电化学反应在电极间和电解质内产生，也就是说，当一种燃料如氢被引入到燃料电极，且一种氧化剂如空气被引入到氧化剂电极时触发了电化学反应。

一般，每个电解质单元是具有低离子电阻的离子导体，从而使离子种在换能器的工作条件下从一个电极-电解质界面迁移到相对的电极-电解质界面。此电流通过电触动联接器板从换能器导出为其后的应用。

典型地用于燃料电池电能产生系统中的的一种类型的燃料电池是固体氧化物燃料电池。传统的固体氧化物燃料电池除了上述列出的特点外，还包括一种涂敷到电解质相对面上的具有多孔燃料和氧化物电极材料的电解质。该电解质典型地是一种氧离子导电材料，如经稳定化的氧化锆。一般地保持在氧化气氛中的氧化剂电极常常是一种掺杂氧化物，如锶掺杂亚锰酸镧 ( $\text{LaMnO}_3(\text{Sr})$ ) 以得到高导电率。燃料电极典型地保持在富燃料或还原气氛中，且通常是一种金属陶瓷如氧化锆-镍 ( $\text{ZrO}_2/\text{Ni}$ )。固体氧化物燃料电池的联接器板一般都由在氧化和还原气氛中皆稳定的导电金属材料构成。

25 采用碳氢化合物燃料作为燃料用于燃料电池是本领域公知的。这些常规的碳氢化合物燃料含有超过期望操作量的硫和其他杂质。因此，碳氢化合物燃料在引入到发电设备之前通常需要预处理和重整以去除有害成分如硫。尤其是，存在于碳氢化合物燃料中的硫会通过破坏催化活性以毒化存在于燃料电池之中的燃料电极的镍催化剂。这种对硫敏感性存在于低温和高温燃料电池中。一般，燃料的预处理是使燃料依次通过脱硫装置、蒸汽重整器和转化反应器以制备相当纯的燃料原料。经处理的燃料含有微量的杂质如硫，通常低于百万分之一 (ppm)。这种预处理设

备的缺点是相当庞大和昂贵，因而加大了电能装置的总费用。

在燃料中存在的显著量的硫还加速燃料电池和其它加工设备的腐蚀，而且当排放到空气中时还是空气污染和酸雨的主要来源。

因此，在发电系统领域仍存在需要使用无需昂贵除硫设备的电化  
5 学换能器。更具体地讲，具有能够处理含硫碳氢化合物燃料的电化学换能器将象征着该技术领域的重要改进。

下面将结合某些优选实施方案对本发明进行说明。然而，很显然本领域技术人员可以作出各种变化和改进而偏离本发明的原则和范围。

### 发明概述

10 本发明提供一种具有低内阻的耐硫电化学换能器，该换能器能够直接处理含硫成分高达 50ppm 的碳氢化合物燃料，且超过此含硫量情况下，不会产生永久性结构损坏或整体操作性能不会经历显著的和/或持久的下降。本发明的电化学换能器是一种具有工作温度在约 600℃ ~ 1200℃ 范围的高温燃料电池。此燃料电池在操作期间产生废热，如果  
15 需要的话，其温度可高于需要汽化液态碳氢化合物燃料所需温度。此高工作温度的燃料电池除了下面讨论的燃料电池的物理特性外，还能够对内部重整碳氢化合物燃料。这些特征减少或去除了对外部燃料处理设备的需要，这些设备是用于在将燃料引入燃料电池之前以除硫和汽化及重整燃料。

20 本发明采用这样的电化学换能器达到了前述的和其他目的，此换能器具有一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质层，和一个具有相对接触面的联接器。此联接器偶接到相邻电极表面并提供两电极间的电联接。此换能器还包括将燃料反应物引入燃料电极和将氧化剂反应物引入氧化剂电极的装置。

25 根据本发明的目的，换能器构件之一，如联接器、至少联接器接触表面之一、燃料电极和氧化剂电极由含有至少氧化铬和碱性金属氧化物的经选择的混合物构成，其中碱性金属氧化物选自氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡和氧化镭。

30 根据本发明的优选目的，氧化铬是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，优选混合物包括氧化铬和氧化镁 ( $\text{MgO}$ )，更优选包括  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和氧化铝如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在所选混合物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量优选低于 50% 摩尔。按照本发明的目的，燃料电极材料由含有氧化铬/金属氧化物的混合物构成。

根据本发明的另一目的，燃料电极或面对燃料电极的联接器接触表面之一或两者都由NiO成分构成。

根据本发明的另一目的，燃料电极或空气电极之一或两者都由LaMnO<sub>3</sub>成分构成。

5 根据本发明的其它目的，换能器的操作温度在约600℃~1200℃之间，优选在在约800℃~1100℃之间。另一方面，换能器在操作期间从内部汽化至少一部分液态燃料，且能够在内部将碳氢化合物燃料重整成适宜的反应物物料，如CO和H<sub>2</sub>。换能器通过换能器的废热重整燃料。又一方面，此换能器是平板状固态氧化物燃料电池。

10 本发明的其他一般和更具体的目的是显而易见的，并从下面的附图和说明也可证实。

本发明提供一种电化学换能器，包括

一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化物电极材料的电解质层，

15 具有相对接触面为相邻电极提供电连接的联接器，以及

用于将引入燃料电极的燃料反应物和引入氧化剂电极的氧化剂反应物的至少一种引入的装置，

其中，至少一个联接器、联接器接触表面之一、燃料电极和氧化剂电极包含含有至少氧化铬和碱性金属氧化物的所选混合物，其中碱性金属氧化物选自氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡和氧化镭，其中所述混合物是不含镧的混合物。

20 本发明另外提供一种电化学换能器，包括

一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质层，

25 具有相对接触面为相邻电极提供电连接的联接器，以及

将燃料反应物引入燃料电极和将氧化剂反应物引入氧化剂电极的装置，

其中，燃料电极材料由含有氧化铬的混合物构成。

本发明另外还提供一种电化学换能器，包括

30 一侧上带有燃料电极材料和另一侧带有氧化剂电极材料的电解质层，

具有相对接触面为相邻电极提供电连接的联接器，以及

用于将引入燃料电极的燃料反应物和引入氧化剂电极的氧化剂反应物的至少一种引入的装置，

其中，至少一个联接器、至少联接器接触表面之一、燃料电极和氧化剂电极包括含有至少铬和碱性金属的所选混合物，其中碱性金属选自铍、镁、钙、锶、钡和镭，其中所述混合物是不含镧的混合物。

#### 附图简述

本发明的前述目的和其他目的、特征和优点通过下面的说明和下面的附图将是很清楚的，其中，相同的标号字母在全部的各种图中是表示同一部件。这些附图示意说明本发明的主要原理，尽管不是真实尺寸，但也显示相对尺寸或相对关系。

图 1 是本发明的电化学换能器和相联接的燃料处理系统的示意方框图。

图 2 是图 1 电化学换能器的电解质元件和联接器元件的侧视图。

图 3 是图 2 的电解质元件和联接器元件的等比例视图。

图 4 是本发明的电化学换能器与常规燃料电池的选定参数的表格排列比较。

图 5 是通常用于处理低温燃料电池的燃料蒸汽的常规燃料处理系统的示意方框图。

#### 举例实施方案的说明

图 5 是举例说明典型地用于低温燃料电池的传统燃料处理系统 200 的示意方框图。此处理系统包括外部催化重整器 205、脱硫设备 215、冷却阶段 220、一氧化碳转化器 230 和低温燃料电池 240，所有这些都如图所示依次偶接。燃料源 250 和空气源 252 分别将作为基本成分的含氢气的碳氢化合物燃料和空气导入重整器 205 的燃烧室 206 部分。在该室中，空气和燃料混合并点火为重整器 205 和燃料电池 240 提供启动能量。燃料在燃烧室 206 内被加热直至汽化并催化还原成燃料物料，如

氢气 ( $H_2$ )、一氧化碳 ( $CO$ ) 和硫化氢 ( $H_2S$ )。

此燃料物料被从重整器室 206 中卸出，并通过适宜的流体导管 208 导入到脱硫设备 215，该单元将燃料蒸汽中的硫成分转化成硫化氢。然后使燃料穿过脱硫吸附剂如氧化锌 ( $ZnO$ )，它将硫化氢在其离开脱硫设备 215 之前从燃料混合物蒸汽中去除。在脱硫设备 215 出口端处的燃料蒸汽的硫含量通常低于 0.1ppm，这是低温燃料电池能够承受而不至于产生永久损坏的硫含量指标。然后在将脱硫燃料蒸汽沿导管 218 输送到冷却阶段 220，于其中热燃料蒸汽冷却至室温。冷却阶段 220 通常包括公知结构的热交换器。

从冷却阶段 220 流出的经脱硫和冷却的燃料混合物通过导管 222 进入转化器 230。转化器 230 通常填充以转化催化剂，它将存在于燃料蒸汽中的一氧化碳转化为二氧化碳。转化器还纯化燃料得到富集纯氢的燃料原料。从燃料蒸汽中去除一氧化碳主要是防止一氧化碳毒化燃料电池。当一氧化碳与燃料电池中的燃料电极铂催化剂反应降低或破坏催化活性时，这种情况就会发生。因此从转化器 230 排出的燃料混合物常常富集二氧化碳和氢气。

将相当干净的燃料蒸汽沿导管 232 导入如图所示的低温燃料电池 240 中。存在于燃料蒸汽中的氢气按照电化学过程与含有氧气的空气蒸汽 234 反应，燃料电池产生电能以及作为电化学反应的副产物的燃料废气中的水。燃料废气通过导管 242 从燃料电池 240 排出，而空气废气沿导管 244 排出。

前述现有技术的燃料电池发电装置 200 具有许多缺点。脱硫设备 215 随着硫从含相对超量的硫燃料中的去除，需要频繁的维护，且难以去除相当硬硫，如噻吩。在该阶段的硫常常滑落，由此避开被氧化锌吸附。那么，从脱硫设备 215 中脱离的硫会污染下游处理装置（如转化器），并且最终进入低温燃料电池 240。因为燃料电池 240 一般仅仅能够承受低于几个 ppm 的硫含量，因此燃料电池被污染，最终失活。连同购买和维护燃料处理设备的费用考虑则增加了系统的总费用。

图 1 举例示意应用于本发明的燃料电池 70 中的燃料处理系统 50。所举例说明的燃料电池能更好地耐硫并能够内部重整碳氢化合物燃料。此用语“耐硫”意义是指燃料电池能够承受超过几个 ppm 含硫量和最好高达约 50ppm 含硫量，并且在超过此含量，可能显著地超过此含量，也

不会产生永久性损坏燃料电池和不致于过度地危及燃料电池效率。燃料电池的适宜效率取决于燃料电池的具体装配、所使用的燃料和氧化剂类型，以及在操作期间所采用的特定燃料电池模式，这是很容易被本领域普通技术人员所确定的。

5 所示意的燃料电池 70 优选地是平板状固态氧化物燃料电池，尽管其他电池构型如管状，以及其他电池类型也可以使用，但前提条件是此燃料电池具有适宜的高操作温度。本发明的燃料电池优选地是高温燃料电池，它的操作温度能够在约  $600^{\circ}\text{C}$  ~  $1200^{\circ}\text{C}$  之间，优选在约  $800^{\circ}\text{C}$  ~  $1100^{\circ}\text{C}$  之间，更优选在约  $1000^{\circ}\text{C}$ 。图 2 和图 3 图解示意本发明的基本  
10 燃料电池堆。所示的燃料电池堆包括单个电解质极板 1 和单个联接器板 2。已知的电解质板 1 可以由经稳定化的氧化锆  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  材料 3 组成，多孔氧化剂电极 4（阴极）和多孔燃料电极 5（阳极）设置在其上。用于氧化剂电极的公知材料是钙钛矿如亚锰酸镧（ $\text{LaMnO}_3(\text{Sr})$ ），用于燃料电极的材料通常是金属陶瓷如氧化锆-镍（ $\text{ZrO}_2/\text{Ni}$ ）。联接器板 2 通常由金属如因科耐尔合金（Inconel）、或镍合金，或非金属导体如碳化硅构成。构成本发明的联接器、电解质和电极的专门材料在下面进一步  
15 详细描述。联接器板 2 用作相邻电极间的电联接器和用作燃料和氧化剂气体之间的隔离物，还提供沿电极表面 4、5 到板 1 和 2 的外部边缘处的热传导通道。

20 燃料通过与电池堆呈轴向的经孔 13 与电池堆相连通的支管 17 供料到电池堆中，而燃料产物穿过与孔 14 连通的支管 18 排出。燃料通过在联接板 2 的上表面形成的图示为共面槽网路 6 的通路结构分配在整个燃料电极表面 5 上。在脊 7 中制作的槽口 8 提供通入在每个燃料电极 5 的表面上与孔 13 和 14 相连通的网格 6 的开口。燃料可以是碳  
25 氢化合物燃料，实例包括甲烷、丙烷、丁烷、喷气式推进燃料（JP 燃料）、燃料油、柴油和汽油，和含有甲醇和乙醇及其混合物的醇燃料，和醚类如 TAME、ETBE、DIPE 和 MTBE，以及容易从其中衍生的燃料如氢气。

氧化剂通过与孔 15 连通的支管 19 供入电池堆，而产物通过与孔 16  
30 连通的支管 11 排出。氧化剂通过图 2 所示的在导电板 2 的下表面中形成的互补的共面槽网路 9 分配在下一个电解质板的整个氧化剂电极表面上。如图 3 所示，在相邻电池下表面上的类似网格为氧化剂提供沿电解

质板的通路。在联接板 2 上的凹槽网路 6 和 9 的外部脊与电解质板 1 相接触形成电池堆组件的密封外壁。脊 7 紧压组件中电极以实现电接触。电池堆可以通过拉紧棒（未示出）固定或密封。尽管本发明举例说明燃料电池堆的外周缘是密封的，但是外周缘表面部分也可以敞开以能够使在外周缘表面处的至少一种反应物废气直接排出。

应该理解所举例的燃料电池能够以燃料电池模式或电解模式操作。在燃料电池模式中，通过电化学氧化气态碳氢化合物燃料以产生电和热的方式工作。在电解模式中，DC 电源和蒸汽或二氧化碳或其混合物供入槽（燃料合成器）中，它将气体分解生成氢气、一氧化碳或其混合物。

许多种类的常规导电材料可用于薄联接板。用于联接器制造的适宜材料包括镍合金、镍-铬合金、镍-铬-铁合金、铁-铬-铝合金、铂合金、这类合金的金属陶瓷和耐火材料，如锆或铝、碳化硅和二硅化钼。本发明燃料电池元件的优选材料在下面讨论。

所示的燃料电池 70 的燃料电极，如阳极起两种主要作用。第一，阳极作为电子集流器（或如果燃料电池以电解模式工作，则作为电子分配器）。电极必须收集在燃料电化学氧化过程中释放的电子，还为电子流流入到串联燃料电池或外电源导线处提供低电阻路径。第二，阳极提供电化学氧化位置。此位置是通常在阳极内由电解质释放的氧离子、来自燃料流的气态燃料和通向电子集流器的电通路同时接触的地方。

参见图 1，处理系统 50 可以包括一般用于液态碳氢化合物燃料的汽化器 54，以及可选择的脱硫设备 58。气体洗涤器 62 也可用于处理系统 50 的出口处。汽化器 54 包括接收碳氢化合物液态燃料的内室 52。在启动操作期间，此内室还接收空气，而适宜的结构点燃燃料和空气以加热并汽化燃料。普通技术人员都知道燃料电池 70 也起到汽化器作用，这取决于碳氢化合物燃料电池的类型，因此，汽化器 54 也是系统 50 的可选择组件。

将经加热的燃料物流引入可选择的脱硫设备 58，类似于图 5 的脱硫设备 215。当碳氢化合物燃料含有过量的硫和在引入燃料电池 70 之前需要选择去除硫以符合环保局（EPA）规定时，采用脱硫设备 58。例如，柴油燃料含有相当高含量的硫，需降低燃料物流中的硫含量到 50ppm，因而通过脱硫设备 58 部分脱硫。然后，将燃料物流引入燃料电池 70，

在此被处理。接着，燃料电池将燃料转化成电能和燃料废气。

如果燃料废气准备直接排放到环境中，则废气中的硫含量必须检测以确保满足 EPA 条例。如果硫含量太高，则多余的硫必须去除。如图所示的气体洗涤器 62 可通过去除多余的硫以清洁燃料废气，从而保持硫浓度在 EPA 规定范围。

燃料电池 70 还可与适宜的热转化结构相接以实现重新加热引入的反应物，或重新冷却燃料电池堆。热转化结构包括许多交指型热转化元件，这些都公开在本发明人的 1989 年 8 月 1 日授权的美国专利 4,853,100 中，该专利在此结合入本文作为参考。

本发明的燃料电池 70 较佳地耐受高达约 50ppm 含硫量，并可超过此含量，以及显著地超过此含量。燃料电池的耐硫性常常免除了引入燃料电池之前燃料脱硫的必要性。因此，燃料能够直接进入燃料电池而不会产生永久性损坏，如毒化燃料电池或显著地降低燃料电池的整体效率。一个或多个燃料电池构件优选地由含有氧化铬和碱金属氧化物的混合物组成，碱金属氧化物例如是氧化铍、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡和氧化镭。根据本发明的优选实施方案，氧化铬是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，碱金属氧化物是氧化镁 ( $\text{MgO}$ )。根据本发明的最优选实施方案，燃料电池构件（如联接器、联接器的接触表面之一、燃料电极或氧化剂电极）之一由含有氧化铬、氧化镁和氧化铝如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合物组成。在混合物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较佳地低于 50% 摩尔。按照本发明的一种应用，氧化铬/氧化镁的混合物是不含镧的混合物。

构成用于制造一个或多个燃料电池元件的所选混合物材料还能含有相当纯的金属，如铬、铝和碱金属。事实上，在制造过程中，采用相当纯的金属。这些金属后来在燃料电池工作期间通过其中发生的电化学反应过程转化成相应的氧化物形式。

能够从氧化铬混合物制造的燃料电池元件包括燃料电极、氧化剂电极、联接器板、联接器板的接触表面。能够构成本发明燃料电池构件的其它材料包括用于联接器或其接触表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，还可以与氧化铬的掺合物和与氧化铬和碱金属氧化物混合物的掺合物存在，还包括用于燃料电极材料和联接器板的  $\text{NiO}$ ，以及用于燃料和电极材料的  $\text{LaMnO}_3$ 。

前述的氧化铬和碱金属氧化物混合物，连同平板式固态氧化物燃料电池的结构尺寸一起能够使燃料电池耐受高达约 50ppm 含硫量，甚至超

过此含量。氧化铬和碱金属氧化物的混合物，尤其是氧化铬/氧化镁的混合物在氧化和还原气氛都稳定、具有高导电性，且强耐受有害的燃料电池的污染物，如含硫化合物、卤化物、熔融盐和其他存在于商售碳氢化合物燃料中的腐蚀性化合物。

5 传统的低温燃料电池如果暴露于含硫量高于几个 ppm 的燃料中，则会遭到永久性损坏。另外，这些燃料电池的硫容许水平将几个数量级地低于在煤气化工艺以及其他发电系统中所用的最新热气体清洁系统中的硫含量。某些传统的高温燃料电池还需要燃料电池的燃料反应物的气体清洁系统。因此，传统的低温和高温燃料电池都需要清洁燃料以去除硫  
10 和其他微量污染物。

氧化铬和碱金属氧化物混合物的一个主要和意想不到的结果是容许燃料电池在操作期间有高于几个 ppm 的硫。特别是，此燃料电池能够在存在高达约 50ppm 含硫量，和超过此含硫量的正常操作条件下工作。此耐受性可以理解是燃料电池的几何设计和电学性能，以及燃料电池构件  
15 的特定材料的综合组合效果。

燃料电池 70 除了前述的耐硫性特点之外，此燃料电池的另一个重要特点是用于形成一个或多个燃料电池元件的氧化铬/碱金属氧化物混合物具有高导电性。此高导电率使燃料电池在燃料电池在使用寿期间保持相当高的电效率和运行效率。

20 燃料电池 70 的操作温度相当高以致于引起存在于碳氢化合物燃料中的硫与存在于燃料电极（假定此构件并不含有氧化铬和碱金属氧化物混合物）中的镍催化剂反应，结果形成硫化镍混合物，表示为  $NiS_x$ ，其中  $x=1.33, 1.5$  或  $2$ 。这些硫化物是电学上不导电的，且降低阳极的导电性和降低了燃料电池的整个能量密度。然而，燃料电池 70 的高操作温度和由燃料电池元件的几何设计提供的相当大的电接触面积提供了相当宽的选择材料范围，使得燃料电池对硫和其他微量污染物不敏感。从而，燃料电池 70 克服了由硫污染物所致的导电性降低，和能够  
25 维持相当高的工作效率。用于燃料电池构件的优选材料当暴露于氢气气氛中的硫时，具有相当高的抗热腐蚀性，并且能够维持相当高的导电性。  
30

图 4 给出传统的熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、传统的管状固态氧化物燃料电池 (管状 SOFC) 以及本发明的燃料电池 (ZETK 板状 SOFC)

的几何比较。如图所示，燃料电池 70 的燃料电极电学路径长度明显地小于传统的燃料电池的路径长度。更具体地，在燃料电池 70 的运行期间所产生的电流传送明显短的距离。因此，燃料电极对整个燃料电池电阻的贡献小。此小的燃料电池电阻使得燃料电池能够在一般不适宜传统的燃料电池的环境中操作，同时保持相当高的电效率和运行效率。相应地，与传统的燃料电池比较，这导致显著低的几何因子（定义为电极中的电极电阻乘以电流）和显著低的电压损失比例。

本发明的高温燃料电池 70 还能够在内部完成许多燃料处理任务，如燃料重整，这样就无需昂贵的外部重整设备。由于本发明的燃料电池的高操作温度和燃料电极材料的催化性能为大多数类型的在燃料电池内的中间重整处理提供了适宜条件，因此，本发明的燃料电池很容易适用于燃料的内部重整。特别是，高操作温度满足在燃料电池内就地重整反应的吸热需要。

在操作期间，燃料电池 70 进行的电化学反应产生燃料废气流中的水的内部供应。更具体地，在电化学反应期间，氧离子从阴极表面转移到阳极表面，再进入燃料流中。在电池内部制造水大大地降低了从外部供应水用于电池内重整的供水需要量。另外，在燃料废气中的水蒸汽可以作为重整剂循环使用，从而进一步降低从外部供应重整剂的需要。

燃料电池的高温燃料废气能够循环用于蒸汽重整过程，如外部或内部燃料重整过程。例如，高温废气循环可以通过燃料供应的压力喷射器作用或旋转型装置如再循环泵来完成。

总而言之，本发明的电化学反应器的突出优点是反应器的结构和反应器元件的材料使得燃料电池能够处理含硫的常规的碳氢化合物燃料，如果有硫也无需在将燃料引入反应器之前进行彻底清洁。此燃料电池还在内部重整碳氢化合物燃料，并且能够从内部汽化液态碳氢化合物燃料。本发明的燃料电池能够承受至少约 50ppm 的硫浓度而不会产生永久性损坏。因而，本发明的反应器减少或免除了对外部处理设备如重整器和转化反应器的需要，并且在某些情况下，减少或免除了对脱硫设备和/或燃料汽化器的需要。

由前面描述显然可见，本发明有效地达到了前面提出的发明目的。因为在不偏离本发明范围的情况下能够对上述构成作出某些改变，但是

这意味着包括在上述说明书和附图中的所有内容可以理解成是举例性的，并无限定意义。

还应该理解下面的权利要求书覆盖了本文记载的本发明的所有总的和具体特征，以及本发明范围的全部陈述，换句话说，所有这些都落入

5 权利要求书范围之间。

现在已经描述了本发明，作为新的和所希望的权利要求内容由如下权利要求书保护。

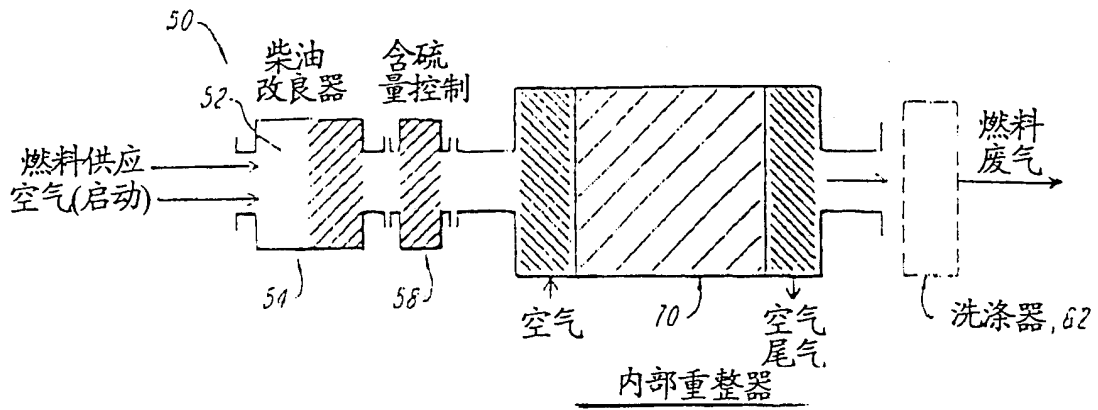


图 1

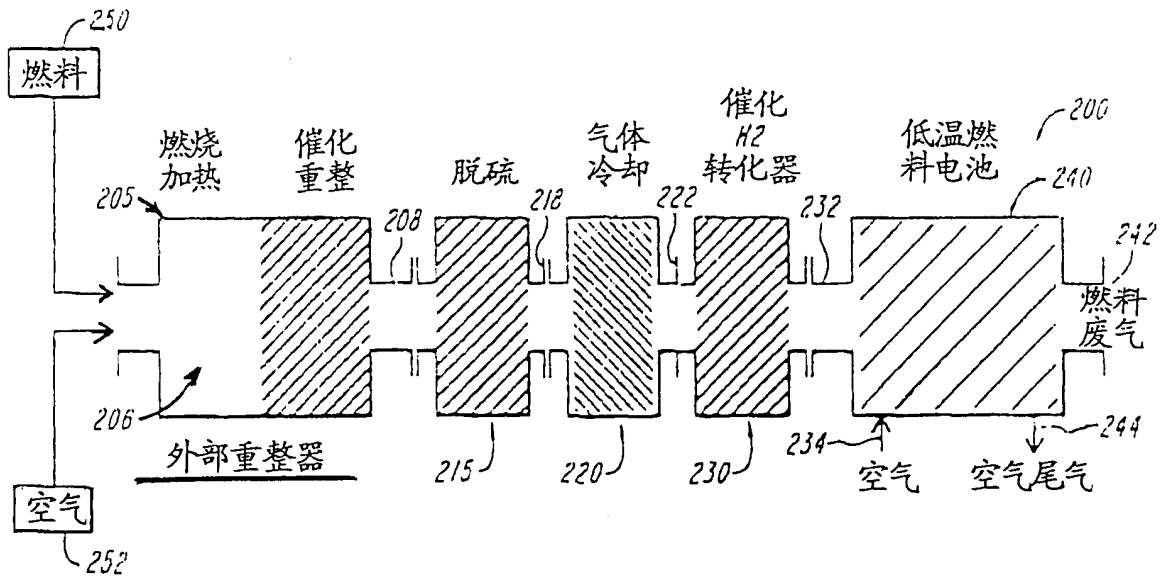


图 5  
(现有技术)

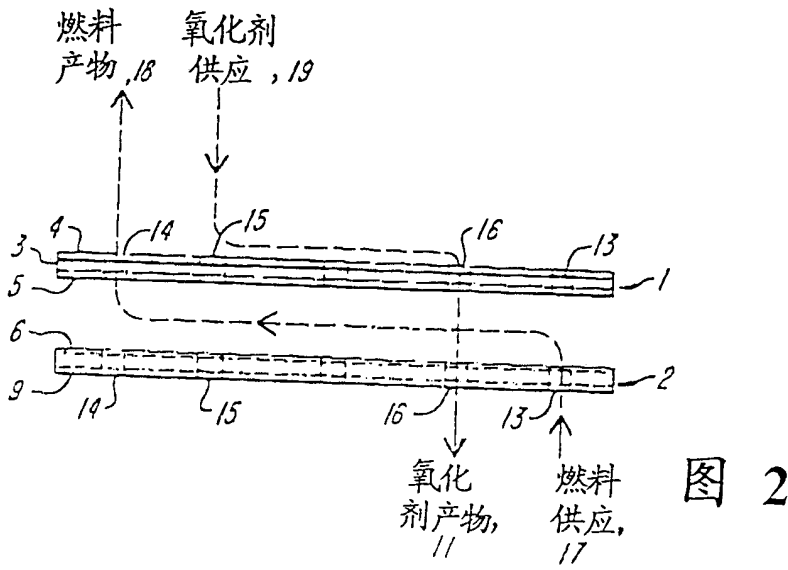


图 2

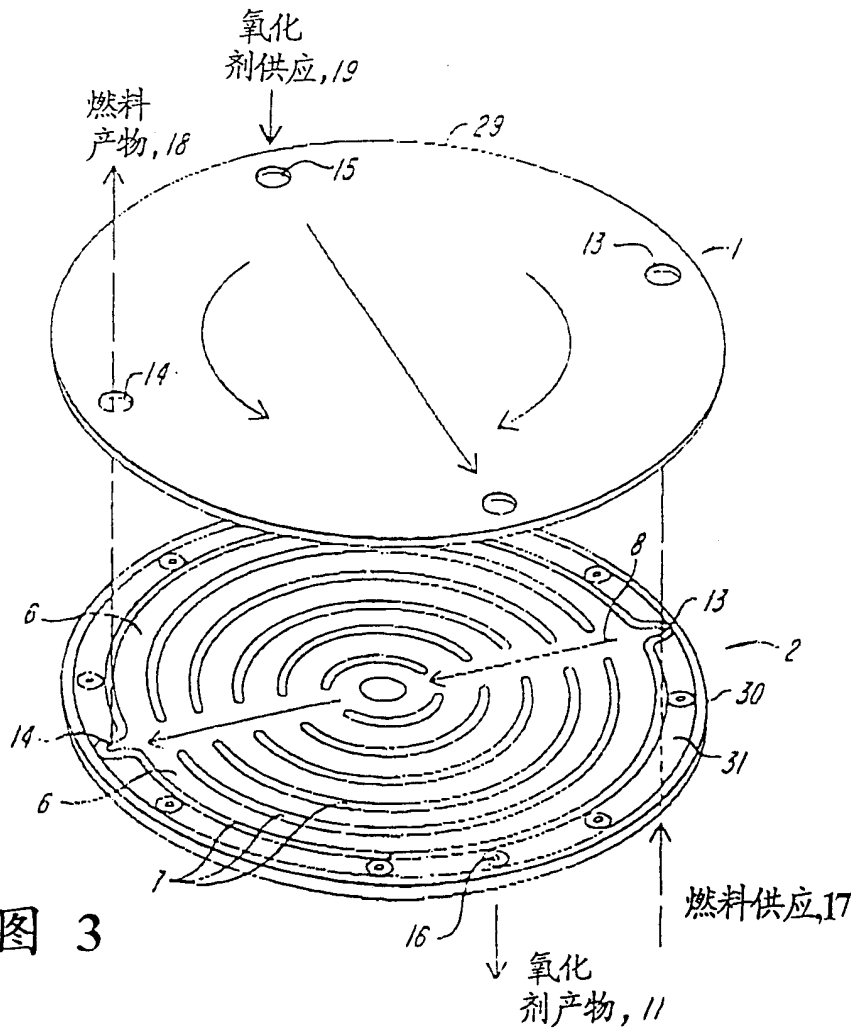


图 3

燃料电极对燃料电池电阻的影响

	MCFC	管状 SOFC	ZETK 板状 SOFC
电极厚度 ( mm )	1.00	0.15	0.15
电极路径长度 ( mm )	5.00	7.85	1.25
电极面积 ( mm × mm )	10.00	15.70	2.5
电阻×电流几何系数	50	822	21
电压损失比例	2.4	39	1

图 4