

19



Octrooiiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9301459**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21

Aanvraagnummer: **9301459**

51

Int.Cl.⁶:
H01M 4/86

22

Indieningsdatum: **23.08.93**

43

Ter inzage gelegd:
16.03.95 i.E. 95/06

71

Aanvrager(s):
**Stichting Energieonderzoek Centrum
Nederland te Petten**

72

Uitvinder(s):
**Jozef Peter Paul Huijsmans te Schoorl.
Franciscus Petrus Felix van Berkel te Alkmaar.
Frederik Hendrik van Heuveln te Alkmaar**

74

Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54

Werkwijze voor het bepalen van de prestaties van een elektrode van een elektrochemische reactor

57

Werkwijze voor het bepalen van de prestaties van een elektrode van een elektrochemische reactor, bestaande uit ten minste een elektrode, daaraan grenzend een elektrolyt en een tegenelektrode. Uit bepaling van de weerstandseigenschappen bij veranderende frequentie blijkt het mogelijk een voorspelling te doen over de prestaties van de latere cel en de elektrode zodanig aan te passen dat deze prestaties optimaal gemaakt worden.

Werkwijze voor het bepalen van de prestaties van een elektrode van een elektrochemische reaktor

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor
 5 het bepalen van de prestaties van een elektrode van een elektrochemische reaktor, omvattende het aanbrengen van die elektrode en een tegenelektrode met tussenschakeling van een elektrolyt en het meten van de elektrische weerstandseigenschappen.

Om de prestatie van een elektrochemische reaktor en in het bijzonder
 10 der een vaste oxyde brandstofcel ten aanzien van vermogensdichtheid onder toepassing van verschillende reaktanten te verbeteren, wordt naar steeds grotere stroomdichtheden bij aanvaardbare celspanning gestreefd.

Hiertoe dienen er door het elektrode-elektrolytgrensvlak hoge stroomdichtheden te lopen. Twee eisen zijn hierbij van belang: de aan-
 15 voer van reaktanten dient voldoende snel te zijn om diffusiepolarisatie te voorkomen en een voldoende deel van het elektrolytoppervlak moet bijdragen aan de ladingsoverdracht.

Bij elektrochemische reaktoren van het type vaste oxyde brandstofcellen vormt de diffusiepolarisatie een ondergeschikt probleem. Het
 20 elektrolytoppervlak dat voor ladingsoverdracht beschikbaar is, vormt de beperkende faktor bij het verhogen van de stroomdichtheid.

Het elektrolytoppervlak dat bijdraagt aan de ladingsoverdracht wordt bepaald door de zogenaamde driefasengrenzen, i.e. de plaats waar elektrode, elektrolyt en gasfase in onderlinge aanraking zijn. Veronder-
 25 steld wordt dat het actieve grensooppervlak tussen elektrode en elektrolyt niet bestaat uit een oneindig aantal kleine deeltjes maar uit slechts een beperkt aantal deeltjes waar de driefasengrens kan ontstaan. Hierdoor draagt slechts een deel van het elektrolytoppervlak aan het elektrolyt-elektrodegrensvlak bij aan de flux van ladingsdragers.

Ten gevolge van dit feit zal de weerstand van het elektrolyt groter
 30 zijn dan de theoretische elektrolytweerstand bij de gehanteerde bedrijfstemperatuur en dientengevolge zal de gemeten elektrolytweerstand een maat zijn voor de mikrostructuur van de elektrode aan het grensooppervlak en de prestatie van de elektrode.

In de stand der techniek werd de prestatie van een totale cel (anode/elektrolyt/kathode) gemeten door deze volledig samen te voegen en te onderwerpen aan verschillende elektrochemische karakteriseringen die de
 parameters gaven voor de prestatie van de gehele cel. Hoewel een dergelijke meting bijzonder realistische resultaten geeft, is deze verhou-
 40 dingsgewijs omslachtig omdat ten eerste de cel volledig samengevoegd

dient te worden en ten tweede een verhoudingsgewijs lange tijd noodzakelijk is om stabiele meetresultaten te verkrijgen. Daarnaast geeft deze manier van meten geen informatie over de mikrostruktuur of hechting van de elektroden op het elektrolyt. Gezien het feit dat er steeds meer
 5 gestreefd zal worden naar het fabriceren van cellen in grote series, waarbij aanzienlijke variaties in mikrostruktuur van de elektroden kunnen optreden, zowel met betrekking tot de nabij gebruikte werkwijze als met betrekking tot de daarvoor gebruikte materialen, is het wenselijk om in verhoudingsgewijs weinig kostbare snel te verwezenlijken meetmethoden
 10 te voorzien waarmee de prestatie van een cel en de variatie in mikrostruktuur van de elektroden weergegeven kan worden.

Dit doel wordt bij een hierboven beschreven karakteriseringswijze verwezenlijkt doordat naast die te meten elektrode een referentie-elektrode op het elektrolyt wordt aangebracht, dat de elektrische weer-
 15 standeigenschappen omvatten het bepalen van de elektrolytweerstand en het vergelijken van de gevonden waarde met een streefwaarde.

Aan de uitvinding ligt het inzicht ten grondslag niet de feitelijke prestatie van de cel te meten, maar slechts de elektrolytweerstandseigenschappen als functie van de elektrode-elektrolytgrensvlakeigenschappen.
 20 Gebleken is dat de elektrode-elektrolyt grensvlakeigenschappen in hoofdzaak de elektrolytweerstand bepalen. Hoewel deze weerstandseigenschappen niet rechtstreeks herleid kunnen worden naar de uiteindelijke celeigenschappen, is gebleken dat door vergelijking van deze elektrolytweerstand behorende bij elektroden met verschillende mikrostructuren
 25 een uitspraak kan worden gedaan over de prestatie van een later op te bouwen cel. Dat wil zeggen indien een reeks proefstukken vervaardigd wordt op de hierboven beschreven wijze kan direkt door het meten van de elektrolytweerstand bepaald worden welke elektrodematerialen zodanige optimale eigenschappen hebben dat de latere daaruit vervaardigde cel
 30 optimale prestaties zal hebben.

Volgens een van voordeel zijnde uitvoering wordt afhankelijk van het resultaat de mikrostruktuur van de te meten elektroden aangepast en wordt een dergelijke aangepaste te meten elektrode opnieuw aan een meet-
 35 werkwijze niet alleen mogelijk is door vergelijken een uitspraak over de prestaties van de cel te doen, maar eveneens dat het mogelijk is de mikrostruktuur van de elektrode aan het elektrolyt-elektrode grensvlak van de cel te bepalen.

De hierboven genoemde streefwaarde kan op theoretische wijze benaderd worden. De optimale waarde wordt gevormd door het meetresultaat bij
 40

maximaal kontakt tussen elektrolyt en elektrode.

Volgens een van voordeel zijnde uitvoering van de uitvinding kan de afmeting van de elektrode verhoudingsgewijs klein zijn, dat wil zeggen met een oppervlak van kleiner dan 10 cm^2 . De te meten elektrode is geplaatst op het elektrolyt naast een referentie-elektrode. De tegenelektrode is aangebracht aan de andere kant van het elektrolyt. Met deze meetkonfiguratie is het mogelijk de weerstand van het elektrolyt en de elektrodeweerstand of polarisatieweerstand van de te meten elektrode te bepalen.

De elektrolytweerstand kan bepaald worden door een weerstandsbepaling uit te voeren bij verschillende frequenties van de opgelegde stroom. Dit wordt verwezenlijkt door te werken met impedantiespectroscopie, waardoor er onderscheid gemaakt kan worden tussen de elektrolytweerstand en de elektrode- of polarisatieweerstand. De elektrolytweerstand wordt gemeten bij de hoogst toegepaste frequentie. De elektrodeweerstand is het verschil tussen de totale weerstand gemeten bij de laagst toegepaste frequentie en de bepaalde elektrolytweerstand.

De weerstand tussen elektrode en elektrolyt kan op elke in de stand der techniek bekende wijze gemeten worden. Bovenstaande meetkonfiguratie heeft echter als voordeel dat zowel de elektrodeweerstand van de te meten elektrode, als wel de bijbehorende elektrolytweerstand bepaald kan worden. Bovendien kan in deze meetkonfiguratie onder stroomvoerende condities de elektrode-impedantie bij verschillende overspanningen worden bepaald ten opzichte van de referentie-elektrode.

De uitvinding zal hieronder aan de hand van een uitvoeringsvoorbeeld nader worden beschreven. Een en ander zal nader worden verduidelijkt aan de hand van de bijgevoegde figuren, waarin:

Fig. 1 schematisch een SOFC cel toont;

Fig. 2 schematisch de meting volgens de onderhavige uitvinding aan een dergelijke cel toont;

Fig. 3 in een diagram het daarmee verkregen impedantiemetresultaat toont; en

fig. 4 grafisch de meetresultaten aan een dergelijke cel voor verschillende soorten kathoden toont na polarisatie.

In fig. 1 is schematisch een vaste oxidebrandstofcel afgebeeld. Deze bestaat uit een behuizing 1 met een kathode 2, anode 3 waartussen een vast elektrolyt 4 is aangebracht. Door inlaat 7 wordt zuurstof of zuurstof bevattende lucht ingebracht. Niet gebruikt materiaal wordt via uitlaat 8 afgevoerd. Door inlaat 5 wordt brandstof, zoals waterstof,

ingebracht waarbij niet-gebruikte brandstof en reactieprodukten (water) via uitlaat 6 afgevoerd worden. Tussen de anode en kathode is een belasting of weerstand 9 geplaatst. Het bepalen van de stroomdoorgang afhankelijk van de celspanning geeft een maat voor de prestaties van een cel.

5 Tot nu toe werden in de stand der techniek de prestaties van een cel op dergelijke wijze gemeten. Als voorbeeld voor het elektrolyt, anode en kathode worden de volgende parameters gegeven waarbij de elektroden door "tape casting" vervaardigd zijn, d.w.z. het op een drager door gieten aanbrengen van een elektrodelaag waarbij de dikte van de laag door af-
10 strijken bepaald wordt.

TABEL I

	Samenstelling	Dikte	Dicht- heid	Geleidbaar- heid bij 950°C	
15		(µm)	(%)	(S/cm)	
	Elektrolyt	8 mol% gestabiliseerd Y ₂ O ₃ ZrO ₂ (8YSZ)	130	>97	0,16
20	Anode	55 vol% Ni/8YSZ cermet	50*	50*	1000*
	Kathode	La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃ (15LSM)	50	40	24**

25

* anodedikte en dichtheid gereduceerde toestand

** geleidbaarheidswaarde voor poreuze materialen.

30 In fig. 2 is schematisch een meetopstelling weergegeven. Daarbij wordt volgens de uitvinding de weerstand over het elektrolyt 4 en de te meten elektrode 2 bepaald. Afhankelijk van het meten aan een anode of kathode wordt er respectievelijk brandstofgas of zuurstof door de meetopstelling geleid. De metingen worden uitgevoerd bij de bedrijfstempera-
35 tuur van de elektrochemische reaktor, hetgeen in dit geval 930°C is. Om zowel de weerstandsbijdrage van het elektrolyt en de elektrode te meten, wordt, zoals hierboven reeds aangegeven, een referentie-elektrode gebruikt, aangegeven met 10, welke geplaatst is naast de te meten elektrode.

40 In fig. 3 zijn de resultaten van de impedantiemetingen met behulp van de meetopstelling volgens fig. 2 weergegeven. De complexe impedantiemetingen werden bij 920°C uitgevoerd met een "Solartron Schlumberger Frequency Response Analyzer (FRA) model 1255". Een wisselstroomsignaal werd opgewekt tussen kathode 2 en tegenelektrode 11. Deze tegenelektrode
45 11 was een platina elektrode. Een referentieweerstand 12 was tussen

kathode 2 en platina-anode 11 geplaatst. De spanning tussen referentie-elektrode 10 en meetelektrode 2 werd aan Analysator Channel-2 van de FRA toegevoerd. De wisselstroom werd berekend uit de spanningsval over de weerstand 12 die gemeten wordt door het Analysator Channel 1 van de FRA.

5 De impedantie werd gemeten aan cirkelvormige platte elektrolyten met een kathode met een oppervlak van 3 cm². Het meetfrequentiebereik lag tussen 0,05 Hz en 1 MHz terwijl de amplitude 50 mV was. Met behulp van de impedantiemeting werden impedantieplaatjes verkregen zoals getoond in fig. 3. Daarbij is het mogelijk onderscheid te maken tussen de elektrode-
10 weerstand en de elektrolytweerstand.

Kathodepoeders met verschillende eigenschappen werden vervolgens gebruikt voor het vervaardigen van kathoden. De betreffende elektroden werden onderworpen aan een meting volgens de uitvinding en aan een meting volgens de stand der techniek.

15 De poeders hadden de volgende eigenschappen:

TABEL II

	Kathode	Korrelgrootte
20	A	sub-micron
	B	micron
	C	micron

Poeder B en C waren niet geagglomereerde kathodepoeders waarbij het
25 verschil tussen B en C de gemiddelde deeltjesgrootte is en het feit dat poeder C weinig neiging tot sinteren heeft door een verdere calcinatiebehandeling bij hoge temperatuur.

Deze kathodepoeders werden met tapegieten op gesinterde elektrolyten aangebracht. Zowel monsters voor impedantiespectroscopie (3 cm²
30 elektrodeoppervlak) en celbeproeving (10 cm² elektrodeoppervlak) werden vervaardigd. Bovendien werd een anode met standaardsamenstelling (zie tabel I) als tegenelektrode vervaardigd voor de celbeproeving. Alle monsters werden gesinterd in een enkele ovenbehandeling bij 1200°C in lucht. De monsters voor impedantiespectroscopie werden voorzien van een
35 platina tegenelektrode die door sputteren vervaardigd was.

Impedantiemeting werden verricht na 30 min. stroomdoorvoer door de cel ter bepaling van de elektrolytweerstand en de polarisatieweerstand. Met behulp van de elektrolytweerstand werd het effectieve dwarsdoorsnedeoppervlak A_{eff} bepaald. Dit oppervlak is een maat voor het elektrolyt-
40 toppervlak dat meedoet aan de ladingsoverdracht. De resultaten van de

impedantiemetingen staan in tabel 3, waarin A_{cs} het effectieve dwarsdoorsnedeoppervlak is en R_E de elektrolytweerstand.

TABEL III

5

	A_{cs} (%)	R_E (ohm)	V_{kat} (mV)
A	14,6	0,25	12
B	9,1	0,31	18
C	3,3	0,87	87

10

Uit deze bepaling blijkt dat kathodetype A de beste prestatie zal leveren omdat het effectieve dwarsdoorsnedeoppervlak het grootst is.

Vervolgens werden vergelijkende proeven op gebruikelijke wijze uitgevoerd. Deze proeven werden eveneens bij 920°C uitgevoerd waarbij
 15 zowel waterstof als zuurstof gebruikt werden in een hoeveelheid van beide 500 ml/min. gasstroming. Uit fig. 4 en de V_{kat} -waarde in tabel III blijkt dat de overpotentiaal van kathode A lager ligt dan voor de andere kathoden, hetgeen overeenkomt met de resultaten uit de impedantiemetingen.

20 Uit het bovenstaande blijkt dat goed voorspelbaar is uit impedantiemetingen hoe de prestatie van een latere cel zal zijn. Tevens leveren deze resultaten enige informatie over de mikrostructuur van de kathode aan het kathode-elektrolyt grensvlak. Een lagere elektrolytweerstand korrespondeert met submikrondeeltjes aan het grensvlak (zie tabel II).
 25 Vanzelfsprekend is dit alleen vergelijkenderwijs mogelijk.

Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van een voorkeursuitvoering beschreven is, is het duidelijk dat daarop talrijke variaties zijn aan te brengen. Het is vanzelfsprekend mogelijk in plaats van de kathode de anode aan een meting te onderwerpen. Begrepen dient te worden dat elk
 30 soort elektrochemische reaktor aan een dergelijke vergelijkende meting onderworpen kan worden om de resultaten van een latere te assembleren cel te kunnen voorspellen. Al dergelijke variaties liggen binnen het bereik van de bijgevoegde conclusies.

Conclusies

1. Werkwijze voor het bepalen van de prestaties van een elektrode van een elektrochemische reaktor, omvattende het aanbrengen van die elektrode en een tegenelektrode met tussenschakeling van een elektrolyt en het meten van de elektrische weerstandseigenschappen, met het kenmerk, dat naast die te meten elektrode een referentie-elektrode op het elektrolyt wordt aangebracht, dat de elektrische weerstandseigenschappen omvatten het bepalen van de elektrolytweerstand en het vergelijken van de gevonden waarde met een streefwaarde.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij afhankelijk van het meetresultaat de mikrostructuur van de te meten elektrode aangepast wordt en waarbij de aangepaste te meten elektrode opnieuw aan een meting onderworpen wordt.

3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de streefwaarde het meetresultaat bij maximaal contact tussen elektrolyt en elektrode is.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de afmeting van de te meten elektrode kleiner dan 10 cm^2 is.

5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het bepalen van de elektrolytweerstand omvat het bepalen van de weerstand bij verschillende frequenties.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij die frequentie ligt tussen 0,05 Hz en 1 MHz.

7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij het meten van de prestatie omvat het bepalen van de reële weerstand gemeten bij de hoogste toegepaste frequentie.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de verdere behandeling van de elektrode omvat het aanpassen van de mikrostructuur van de elektrode op het elektrolyt.

9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, waarbij de verdere behandeling omvat aanpassing van de korrelgrootte van het poeder.

10. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de brandstofcel een bij verhoogde temperatuur bedreven vaste brandstofcel (SOFC) omvat.

9301459

fig-1

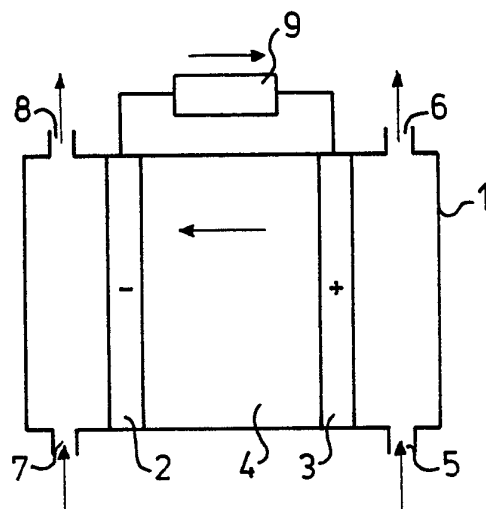


fig-2

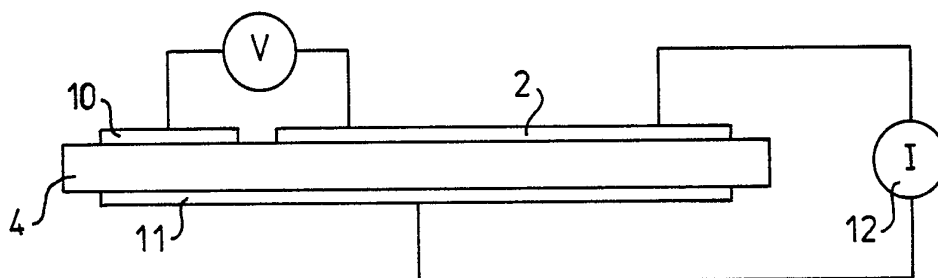


fig-3

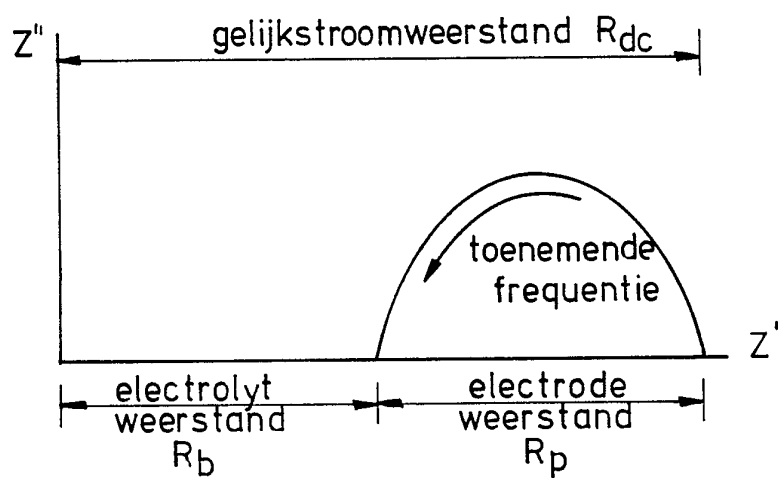


fig -4

