



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110603677 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201880017912.6

(22)申请日 2018.02.22

(30)优先权数据

GM55/2017 2017.03.16 AT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AT2018/000008 2018.02.22

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/165683 DE 2018.09.20

(71)申请人 普兰西股份有限公司

地址 奥地利乐特市

(72)发明人 克里斯汀·比纳特

沃尔夫冈·沙夫鲍尔

马蒂亚斯·鲁汀格

(74)专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

11111

代理人 张劼 杨倩

(51)Int.Cl.

H01M 8/0243(2016.01)

H01M 8/0245(2016.01)

H01M 8/0637(2016.01)

H01M 8/0662(2016.01)

H01M 8/0273(2016.01)

H01M 8/0232(2016.01)

H01M 8/1226(2016.01)

H01M 8/242(2016.01)

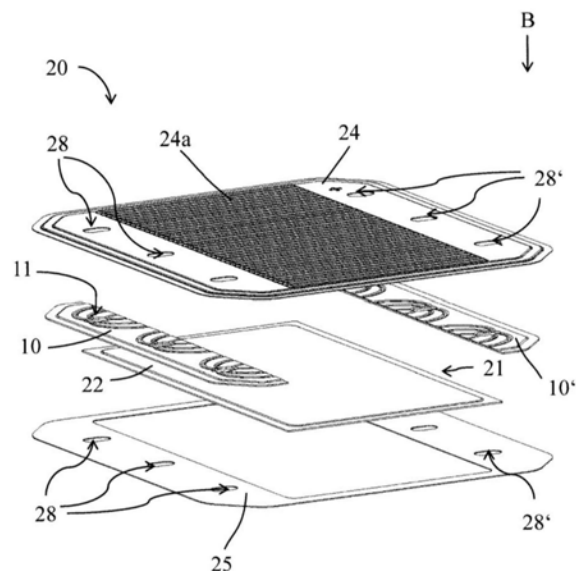
权利要求书3页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

用于电化学模块的功能化的多孔的气体传导零件

(57)摘要

本发明涉及一种用于电化学模块(20)的多孔或者至少分段多孔的气体传导零件(10,10')。所述电化学模块(20)具有:至少一个电化学电池单元(21),其具有带有至少一个电化学活性层的层结构(23)、和金属的气密性外壳(24;25),所述气密性外壳与所述电化学电池单元(21)形成气密性工艺气体空间(26)。所述外壳(24;25)在至少一侧上延伸超过所述电化学电池单元(21)的区域,并形成开放到所述电化学电池单元的工艺气体传导空间(27;27'),并在所述工艺气体传导空间(27;27')的区域中具有至少一个气体通道开口(28;28'),以用于供给和/或除去所述工艺气体。此处所述的气体传导零件(10,10')适于排列在工艺气体传导空间(27;27')内,并且它的表面被功能化以与所述工艺气体相互作用。



1. 一种用于电化学模块(20)的多孔的气体传导零件(10,10')或者至少分段多孔的气体传导零件(10,10'),其中所述电化学模块(20)具有:

至少一个电化学电池单元(21),所述电化学电池单元(21)具有带有至少一个电化学活性层的层结构(23)、和金属的气密性外壳(24;25),所述气密性外壳(24;25)与所述电化学电池单元(21)形成气密性工艺气体空间(26),

其中在至少一侧上所述外壳(24;25)延伸超过所述电化学电池单元(21)的区域,并形成开放到所述电化学电池单元的工艺气体传导空间(27;27'),并且在所述工艺气体传导空间(27;27')的区域中具有至少一个气体通道开口(28;28'),以用于供给和/或除去工艺气体,

其特征在于,所述气体传导零件(10,10')适于排列在所述工艺气体传导空间(27;27')内,并且所述气体传导零件的表面被功能化以与工艺气体相互作用。

2. 根据权利要求1所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10')被设计为与所述电化学电池单元(21)独立的部件。

3. 根据权利要求1或2所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10')适于沿着所述电化学模块的堆叠方向在两侧上支撑所述外壳。

4. 一种用于电化学模块(20')的多孔的气体传导零件(10'',10''')或者至少分段多孔的气体传导零件(10'',10'''),其中所述电化学模块(20')具有:

至少一个电化学电池单元(21),所述电化学电池单元(21)具有:带有至少一个电化学活性层的层结构(23)、和金属的气密性外壳,所述气密性外壳与所述电化学电池单元形成气密性工艺气体空间(26),

其中在至少一侧上所述外壳延伸超过所述电化学电池单元(21)的区域,并形成开放到所述电化学电池单元的工艺气体传导空间(27;27'),并且在所述工艺气体传导空间的区域中具有至少一个气体通道开口(28;28'),用于供给和/或除去工艺气体,

其特征在于,所述气体传导零件(10'',10''')被设计成所述工艺气体传导空间(27;27')的外壳零件,并且所述气体传导零件的面向工艺气体传导内部的表面被功能化,以与工艺气体相互作用。

5. 根据权利要求4所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10'',10''')与所述电化学电池单元(21)的金属的支撑基底(22)整体形成。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10';10'',10''')被功能化以用于催化重整反应物气体。

7. 根据权利要求6所述的气体传导零件,其特征在于,用于催化重整的功能化通过引入镍、铂和/或钯和/或这些金属的氧化物来完成。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10';10'',10''')被功能化以用于净化所述反应物气体,更具体地用于净化它的硫、氯、氧和/或碳。

9. 根据权利要求8所述的气体传导零件,其特征在于,用于净化所述反应物气体的硫和/或氯的功能化通过引入镍、钴、铬和/或铈来完成。

10. 根据权利要求8所述的气体传导零件,其特征在于,用于净化所述反应物气体的氧的功能化通过引入铬、铜和/或钛来完成。

11. 根据权利要求8所述的气体传导零件,其特征在于,用于净化所述反应物气体的碳(烟灰)的功能化通过引入钛来完成。

12. 根据权利要求1-5中任一项所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10';10",10"')被功能化以用于净化所述产物气体,更具体是用于净化它的铬和/或氧。

13. 根据权利要求12所述的气体传导零件,其特征在于,用于净化所述产物气体的铬的功能化通过引入氧化物陶瓷,更具体是通过Cu-Ni-Mn尖晶石来完成。

14. 根据权利要求12所述的气体传导零件,其特征在于,用于净化氧的功能化通过引入Ti和/或Cu或者化学计量比不足的尖晶石化合物来完成。

15. 根据权利要求7、9、10、11、13或14中任一项所述的气体传导零件,其特征在于,所述引入通过合金化或者通过涂覆程序来完成,更具体是依靠气相沉积法、浸涂或者施用悬浮液或者糊的方法来完成。

16. 根据前述任一项权利要求所述的气体传导零件,其特征在于,用于所述气体传导零件(10,10';10",10"')的基础材料是通过粉末冶金法生产和基于铁和/或铬的铁素体合金。

17. 根据前述任一项权利要求所述的气体传导零件,其特征在于,所述气体传导零件(10,10';10",10"')具有至少一个气体导向结构(12)。

18. 一种电化学模块(20;20'),其具有:

基本上板型的电化学电池单元(21),所述电池单元(21)具有带有至少一个电化学活性层的层结构(23)、和金属的气密性外壳(24;25),所述气密性外壳与所述电化学电池单元(21)形成气密性工艺气体空间(26),其中在至少一侧上所述外壳(24;25)延伸超过所述电化学电池单元(21)的区域,并且所述外壳(24;25)形成开放到所述电化学电池单元的工艺气体传导空间(27;27'),并且在所述工艺气体传导空间(27;27')的区域中具有至少一个气体通道开口(28;28'),用于供给和/或除去所述工艺气体,

其特征在于,在所述气体通道开口的区域中的工艺气体传导空间(27;27')内,排列着根据权利要求1或者从属于权利要求1的权利要求2,3和6-17中任一项所述的至少一个气体传导零件(10,10'),所述气体传导零件(10,10')用于沿着所述电化学模块(20;20')的堆叠方向(B)支撑所述外壳,

和/或所述工艺气体传导空间的外壳通过根据权利要求4或者从属于权利要求4的权利要求5-17中任一项所述的至少一个气体传导零件(10",10"')至少分段形成。

19. 根据权利要求18所述的电化学模块,其特征在于,在至少两侧上所述外壳(24;25)延伸超过所述电化学电池单元(21)的区域,从而形成第一工艺气体传导空间(27)和第二工艺气体传导空间(27'),所述第一工艺气体传导空间(27)具有用于反应物气体的至少一个气体进入开口(28),向第一工艺气体传导空间(27)分配了至少一个第一气体传导零件(10;10"),所述第二工艺气体传导空间(27')具有用于产物气体的至少一个气体离开开口(28'),向第二工艺气体传导空间(27')分配了至少一个第二气体传导零件(10';10"'),其中对分配到第一工艺气体传导空间的第一气体传导零件(10;10")功能化不同于对分配到第二工艺气体传导空间的第二气体传导零件(10';10"')的功能化。

20. 根据权利要求19所述的电化学模块,其特征在于,所述第一气体传导零件(10;10")进行功能化,以处理所述反应物气体,和/或所述第二气体传导零件(10';10"')进行功能化

以对所述产物气体进行后处理。

用于电化学模块的功能化的多孔的气体传导零件

技术领域

[0001] 本发明涉及根据权利要求1和权利要求4的一种用于排列在电化学模块中的功能化的多孔的气体传导零件和涉及根据权利要求18的一种电化学模块。

背景技术

[0002] 本发明的多孔的气体传导零件被用于电化学模块,其可以用作高温燃料电池或者固体氧化物燃料电池(SOFC),固体氧化物电解池(SOEC;固体氧化物电解器电池)以及用作可逆的固体氧化物燃料电池(R-SOFC)等等。在基本构造中,所述电化学模块的电化学活性电池包含气密性固态电解质,其排列在透气性阳极和透气性阴极之间。所述电化学活性部件(在这里例如是阳极,电解质和阴极)经常设计成相当薄的层。结果所需的机械支撑功能可以通过所述电化学活性层之一来提供,例如通过电解质、阳极或者阴极来提供,例如其在那种情况中每个设计具有相应的厚度(在这些情况中,所述系统分别被称作电解质支撑、阳极支撑或者阴极支撑的电池),或者通过与这些功能层分开设计的部件来提供,例如诸如陶瓷或者金属支撑基底。在后者的方案的情况中,使用分开设计的金属支撑基底,所述系统被称作金属基底支撑的电池(MSC;金属支撑的电池)。根据MSC的情况,电解质(它的电阻随着厚度下降和温度升高而降低)可以给定相对薄的设计(例如厚度是2至10 μm),MSC可以在大约600 $^{\circ}\text{C}$ 至800 $^{\circ}\text{C}$ 的相对低的运行温度运行(而例如电解质支撑的电池在一些情况中是在高至1000 $^{\circ}\text{C}$ 的运行温度运行的)。由于它们的特殊优点,MSC特别适于移动应用,例如诸如用于客车或者商用车辆的电源(APU-辅助动力装置)。

[0003] 所述电化学活性电池通常设计成平坦的单个元件,其彼此叠置排列,与相应的(金属)外壳零件(例如互连器、框架面板、气体管线等)连接来形成堆叠体,并且是串联电接触的。在所述堆叠体的单个电池中相应的外壳零件带来了在每种情况中工艺气体彼此分开供给(在燃料电池的情况中,燃料例如氢气或者含烃燃料例如天然气或者生物气体到阳极的供给和到阴极的氧化剂(氧气,空气))以及在阳极侧和阴极侧除去所述电化学反应中形成的气体。基于单个电化学电池,工艺气体空间是在堆叠体中的电解质的任一侧上形成的,并且为了功能化所述堆叠体,本质上重要的是这些空间具有彼此可靠的气密性隔离。所述堆叠体可以体现为闭合结构,或者如EP1278259B1示例性所述的体现为开放结构,在此情况中仅仅一个工艺气体空间是以气密性方式密封的,例如在燃料电池的情况中是阳极侧工艺气体空间,在其中供给燃料和/或取出反应产物,同时氧化剂例如自由流过所述堆叠体。

[0004] 特别是在所述电化学模块作为燃料电池使用含烃燃料例如天然气运行的情况中,使用中存在多种挑战:所述燃料电池对于燃料的硫或者氯杂质是非常敏感的,例如其明显不利于效率和寿命,并且对于其来说必须采取相应的预防措施。此外,必须由含烃燃料来产生氢气,用于所述电化学反应。一种工业上建立用于此的方法是蒸汽重整,其中氢气是在吸热反应中释放的,通常在这样的设备中,其在堆叠体上游和与之空间隔离。除了这种外部重整之外,还存在已知的所谓的内部重整,其中氢气产生和所述电化学反应是在阳极一起进行的,并且为了那个目的,将重整催化剂直接置于阳极处,或者在MSC的情况中,直接置于所

述电化学活性金属的支撑基底上,其中发生所述燃料电池的电化学反应。这的一个例子描述在US2012/0121999A1中,其中所述支撑基底的电化学活性区域是用重整催化剂来功能化的。将这两种反应相连的一个优点在于直接传热,因为所述电化学反应是放热反应,而重整是吸热的。但是,不利的是电池的活性区域,特别是在阳极处的碳沉积或者焦化的等可能的情况,其会不利地影响所述电池的电化学功能。

[0005] 对于所述电化学模块的高效率来说重要的是均匀供给工艺气体到所述电化学活性层,即,一方面均匀供给反应物气体和分别地均匀除去所形成的反应气体。压力下降是尽可能小的。在电化学模块内,供给是在水平方向上依靠分配结构来进行,其通常整合到互连器中。互连器(其也具有电接触相邻的电化学电池的功能)在两侧上具有用于这种目的气体传导结构,并且这些结构可以具有例如把手形、肋条形或者波形设计。对于许多应用来说,所述互连器是通过合适成形的金属片零件形成的,其类似于堆叠体的其他部件,在其中是可能极薄的,以用于重量优化的目的。在堆叠体制造或者运行的情况中,特别是在边缘区域处发生这类机械应力的情况中,这种薄的构造会容易导致变形的情况和/或在焊缝的情况中导致裂缝,由此危及所必需的气密态。

[0006] 均匀供给氢气是一个挑战,特别是在内部重整的情况中更是如此,如US2012/0121999A1那样,因为氢气的形成取决于进入的燃料气体流,并此外与燃料电池的温度分配密切相关。

发明内容

[0007] 本发明的目标是进一步开发一种电化学模块和提供气体传导零件,使用其来对所述电化学模块的性能和/或它的寿命产生积极影响。

[0008] 这个目标是通过根据权利要求1和权利要求4的气体传导零件和通过根据权利要求18的电化学模块来实现。有利的改进是在从属权利要求中描述的。

[0009] 本发明的气体传导零件用于电化学模块,其可以用作高温燃料电池或者固体氧化物燃料电池(SOFC)、用作固体氧化物电解池(SOEC;固体氧化剂电解器电池)以及用作可逆的固体氧化物燃料电池(R-SOFC)。这种类型的电化学模块的基本结构的特征在于具有电化学电池单元,其具有带有至少一个电化学活性层的层结构,并且还可以包括支撑基底。电化学活性层在此被理解为指的是阳极、电解质或者阴极层等,并且所述层结构还可以任选地具有另外的层(例如由电解质和阴极之间的氧化铈钐制成)。并非全部所述电化学活性层必须在此存在;代替地,所述层结构还可以具有仅仅一个电化学活性层(例如阳极),优选具有两个电化学活性层(例如阳极和电解质),和另外的层,特别是用于完成电化学电池单元的那些,其可以直到随后才施用。所述电化学电池单元可以设计成电解质支撑的电池、阳极支撑的电池或者阴极支撑的电池(给予电池它的名称的所述层具有较厚的构造和具有带机械负荷支承的功能)。在金属基底支撑的电池(MSC)的情况中,在本发明的一种优选的实施方案中,所述层堆叠体排列在多孔的板型金属支撑基底上,其优选的厚度在透气性中心区域通常是170 μm 至1.5mm,更具体是250 μm 至800 μm 。所述支撑基底在这种情况下形成了电化学电池单元的一部分。所述层堆叠体的层是以已知的方式施用的,优选通过PVD(PVD:物理气相沉积),例如诸如通过溅射、和/或通过热涂覆方法例如诸如火焰喷射或者等离子体喷涂、和/或通过湿化学方法例如诸如丝网印刷、湿粉末涂覆等来施涂;为了实现电化学电池

单元的整体层结构,还可以将这些方法中的两种或者更多种组合。通常,阳极是紧邻支撑基底的电化学反应活性层,而阴极是在远离支撑基底的电解质一侧上形成的。但是可选择地,两种电极的反转排列也是可能的。

[0010] 不仅阳极(在MSC情况中形成,例如由这样的复合材料形成,其由镍和用氧化钇充分稳定的二氧化锆组成),而且阴极(在MSC的情况中形成,例如由具有混合的导电性的钙钛矿例如(La,Sr)(Co,Fe)O₃形成)具有透气性设计。在阳极和阴极之间形成的是气密性固体电解质,其包含由金属氧化物制成的固体陶瓷材料(例如氧化钇充分稳定的二氧化锆),其对于氧离子是传导性的,但是对于电子不是。可选择地,所述固体电解质对于质子也是传导性的,并且这涉及到更新一代的SOFC(例如金属氧化物的固体电解质,更具体是氧化钡锆,氧化钡铈,氧化镧钨或者氧化镧铈)。

[0011] 所述电化学模块另外具有至少一个金属气密性外壳,其与所述电化学电池单元形成气密性工艺气体空间。在所述电化学电池单元的区域中,工艺气体空间是通过气密性电解质来分界的。在对侧上,所述工艺气体空间通常是通过互连器分界的,其在本发明的目的中也被认为是所述外壳的零件。所述互连器是以气密性方式连接到所述电化学电池单元的气密性元件上,任选地与另外的外壳零件相组合,更具体是限界框架面板等,其形成了工艺气体空间划界的其余部分。在MSC的情况中,互连器的气密性连接优选是依靠焊接头和/或焊接合经由另外的外壳零件来完成,例子是限界框架面板,其依次以气密性方式连接到支撑基底,并因此与气密性电解质一起形成气密性工艺气体空间。在电解质支撑的电池的情况下,所述连接可以依靠烧结结合或者通过施加密封剂(例如玻璃焊料)来进行。

[0012] 与本发明相关的“气密性”具体表示对于基于标准的足够的气密性量来说泄漏速率 $<10^{-3}$ hPa*dm³/cm² s (hPa:百帕,dm³:立升,cm²:平方厘米,s:秒)(其是在空气下通过增压方法,使用来自于雷姆沙伊德的Dr.Wiesner的Integra DDV仪器,在压力差dp=100hPa时测量的)。

[0013] 所述外壳在电化学电池单元至少一侧上延伸超过所述电化学电池单元的区域,并形成作为工艺气体空间的子空间的工艺气体传导空间,所述工艺气体传导空间开放到所述电化学电池单元。所述工艺气体空间因此再分(理论上)为两个子区域,分成直接处于所述电化学电池单元的层结构下的内区域,并分成包围着所述内区域的工艺气体传导空间。

[0014] 在工艺气体传导空间区域中存在着在所述外壳中制成的气体通道开口,其用于供给和/或除去工艺气体。所述气体通道开口可以例如整合到互连器的边缘区域中和外壳零件例如限界框架面板。

[0015] 所述电化学电池单元在工艺气体空间的内区域中的供给是依靠分配结构来进行的,其优选整合到所述互连器中。互连器优选配置成适当成形的金属片零件,其例如具有把手形、肋条形或者波形设计。

[0016] 在所述电化学模块作为SOFC运行中,经由气体通道开口和互连器的分配结构向阳极供给了燃料(例如氢气或者常规烃,例如甲烷、天然气、生物气体等,任选地已经预先进行了完全或者部分地重整),并且这种燃料在那里催化氧化,放出电子。所述电子被导出燃料电池和经由耗电元件流向阴极。在阴极处,氧化剂(例如氧气或者空气)是通过接收电子而被还原。所述电路是通过在阴极处形成的氧离子经由电解质(在对于氧离子传导性的电解质的情况中)流向阳极而形成闭路,并且在相应的界面处与燃料反应。

[0017] 在所述电化学模块作为固体氧化物电解池(SOEC)的运行中,氧化还原反应是使用电流驱动的,例如将水转化成氢气和氧气。SOEC的结构基本上对应于上述的SOFC的结构,具有切换阴极和阳极的作用。可逆固体氧化物燃料电池(R-SOFC)可以作为SOEC或者作为SOFC运行。

[0018] 根据本发明提供的是一种气体传导零件,其优选是通过粉末冶金法生产的,并所以如果通过例如在边缘处和/或表面上压缩或者局部熔融来后处理时,则其是多孔或者至少分段多孔的。这种气体传导零件排列在所述工艺气体传导空间的区域中。所述气体传导零件的多孔结构用于增加这样的表面积,其能够在所述工艺气体传导空间的区域中与工艺气体相互作用。所述气体传导零件的表面是至少分段功能化的,由此提供反应性或者催化活性表面来用于处理工艺气体。依靠所述功能化表面,气体可以在反应物侧处理,并特别是可以净化和/或重整,并在产物侧的气体可以后处理,更具体地进行净化。所述气体传导零件的功能化是通过向所述气体传导零件的材料中引入,和/或作为表面涂层来施涂这样的材料来完成,所述材料用于与工艺气体催化和/或反应性作用。所述催化和/或反应性材料因此可以混合到实际的起始粉末中来生产烧结的气体传导零件(“合金化加入”)和/或可以在烧结作业后,通过涂覆程序来施用到所述气体传导零件的与工艺气体接触的表面上。这种涂覆程序可以通过本领域技术人员已知的常规方法来进行,例如依靠不同的沉积方法由气相(物理气相沉积,化学气相沉积),通过浸涂(其中所述部件用包含相应的功能材料的熔体或者溶液浸渍或者渗透),或者依靠施用悬浮液或者糊的方法(特别是用于陶瓷材料功能化)来进行。为了表面扩大,如果多孔表面结构在涂覆程序中保留,即,多孔表面没有被顶层覆盖,而是主要仅仅涂覆多孔结构的(内)表面,则它是有利的。通过表面涂层来功能化是整体上特别有利的,因为它使得与将催化和/或反应性材料混合到用于所述气体传导零件的材料相比,必需使用相对较少的催化和/或反应性材料。

[0019] 通过将功能化的气体传导零件排列在所述工艺气体传导空间的区域中,用于处理工艺气体的化学反应是与所述电化学反应(其直接在电化学电池单元上发生)分别发生的。这种分开具有重要优点:所述气体传导零件上的任何沉积物或者降解对于电化学电池单元中的反应没有任何直接的不利作用。此外,不同的功能化对于所述气体供给区域和气体除去区域是可能的,并可以独立对于具体的需求进行优化。

[0020] 在一种优选的变体实施方案中,所述气体传导零件被配置为与所述电化学电池单元和所述外壳独立的部件。气体传导零件在这种情况下适于排列在所述工艺气体传导空间中;换言之,它的形状适于所述工艺气体传导空间的内部。这种气体传导零件优选是平坦和具有平坦主体,其具有主范围的一个平面。在一种有利的变体中,所述气体传导零件配置为在垂直方向(在所述电化学模块的堆叠方向)上的支撑元件。在这种情况下它的厚度是根据工艺气体传导空间的空间内高度来选择的,以使得它的顶侧靠着所述工艺气体传导空间的上部外壳零件和它的底侧靠着工艺气体传导空间的下部外壳零件承载,这意味着防止了当施加被施加的压力时所述外壳边缘区域的压挤。此外在平坦设计的气体传导零件的情况下,增加了所述外壳边缘区域的挠曲和扭曲刚度和因此保护了所述外壳边缘区域防止偏转或者其他变形的情况。作为结果,在所述模块的边缘区域中可以避免在焊缝或者其他结合点上另外的应力,例如在单个外壳零件和/或电化学电池单元之间的焊接的或者烧结的连接点,其在实践中经常代表了在气密态方面的薄弱点。

[0021] 在所述电化学模块的运行中,分别执行的气体传导零件排列在工艺气体传导空间内,有利地完全处于工艺气体传导空间中,即直接处于所述电化学电池单元的层结构下面的完全处于区域之外的工艺气体空间中。

[0022] 代替排列在所述工艺气体传导空间内部的独立的部件,所述功能化的气体传导零件在另一实施方案中可以作为所述工艺气体传导空间和/或其区段的分界来实施(换言之作为工艺气体传导空间的外壳的一部分)。在这种情况下所述表面是通过合金化来功能化的,或者在所述气体传导零件的面对工艺气体传导空间内部的表面上被功能化的。在MSC的情况中,所述气体传导零件优选通过金属的支撑基底的边缘区域形成,其延伸超过所述电化学电池单元的区域。所述气体传导零件所以是通过金属的支撑基底的边缘侧部分形成的,在其上不存在电化学活性层。所述气体传导零件在这种情况下是与支撑基底一致来生产的,优选是整料,即由单片来生产。所述功能化在此优选依靠这样的元素或者化合物来完成,其尚未包括在支撑基底的基础材料中。特别是在支撑基底含有Fe和/或Cr的情况中,提供了另外的元素或者另外的化合物作为功能化。因此所述气体传导零件能够在这个区域中满足它作为外壳的功能,所述多孔的气体传导零件当然必须制成气密性,其有时候可以例如通过在背对工艺气体传导空间的一侧上压缩和/或局部表面熔融来实现。在一种优选的变体中,所述气体传导零件是作为支撑基底的整合部分来实施的,并且所述功能化是不是通过合金化完成,而代之以通过涂覆所述表面,特别是依靠气相沉积方法,浸涂或者用于施涂悬浮液或者糊的方法来完成。在此获得了灵活性,因为所述的功能化可以以相对有利的成本对于不同区域进行不同配置,并且可以对于具体需求进行优化。例如支撑基底的边缘区域(经由它的气体通道开口来供给所述工艺气体)的功能化可以不同于支撑基底的边缘区域(经由它的气体通道开口除去所述工艺气体)的功能化。

[0023] 除了处理工艺气体和机械功能(主要是在分别执行的气体传导零件的情况中),所述气体传导零件的一个重要任务是改进所述气体在工艺气体传导空间内的流动。为了优化气体流动,可以存在形成于所述气体传导零件上的气体导向结构,来传送所述气体流过所述气体通道开口进入工艺气体空间的内部区域,到所述互连器的气体导向结构,并分别地将工艺气体空间的内部区域流出的气体导向气体通道开口,其被导出。所述气体导向结构在此可以根据所述气体传导零件是满足气体分配器功能还是气体收集器功能而采用不同的设计。所述气体传导零件的功能化可以与所述气体传导结构的形状相关联;换言之,它可以在具有与工艺气体更密切接触的那些表面区域中有意制造得更致密。

[0024] 下面的文字使用分别实施的气体传导零件的例子,以用于可能形成的所述气体导向结构的优化。在合适之处,单个方面当然可以与气体传导零件(其是作为所述外壳的零件来实施的)调换,并且对于其来说面向工艺气体传导空间的功能化表面具有相应的气体导向结构。连续的气体通道开口可以整合到所述气体传导零件中,并且在所述电化学模块的排列中,所述气体传导零件的气体通道开口可以与所述工艺气体传导空间(外壳)的气体通道开口对齐,由此在堆叠体中产生垂直连续气体通道。所述气体传导零件在从所述气体通道开口高到面对工艺气体空间内部的侧部的主范围的平面的至少一个方向上是透气性的。为此目的,所述气体传导零件通常或者至少在这个方向上可以具有开放的连续多孔性,并在这种情况下特别是所述工艺气体流过其的内表面是被功能化的。为了优化气体流动,所述气体传导零件的透气性(多孔性)可以在此空间变化(例如通过例如孔隙率分级或者通过

所述气体传导零件的局部不同的致密化,特别是作为非均匀压缩的结果),和/或对于较高的气体通过率,所述气体传导零件可以可选择地或者此外具有沿着主范围平面的至少一个通道或者多个通道。所述通道(它的表面有利的是被功能化的)优选是浅表形成的,并且可以在所述气体传导零件表面中(作为外壳零件实施的气体传导零件,或者与其分别实施的部件),依靠例如用相应的结构研磨、压挤或者滚动来制造。在本说明书的目的中,具有闭孔多孔性和浅表通道结构(其从气体通道开口向上延伸到侧边)多孔的气体传导零件也被认为是从气体通道开口高到侧边是透气性。还可以想到的是所述通道在所述气体传导零件整个厚度上至少分段延伸,并因此所述通道不仅仅浅表形成。高气体通过率在这种实施方案的情况中是有利的,但是必须确保所述部件保持为单件和不分离。为了防止这种情况,在整个厚度上延伸的通道在它们的行程上会经历过渡成浅表通道结构或者多孔结构。通道的数目和形状是对于流动性能和期望的反应进行优化的。

[0025] 本发明的气体传导零件是通过粉末冶金法来生产的,并且用于功能化的材料是在所述烧结部件本身的生产过程中加入起始粉末中的,和/或所述部件的用所述材料至少分段覆盖的表面仅仅在烧结作业后产生。用作生产所述气体传导零件的起始材料优选是含金属的粉末,更优选是腐蚀稳定的合金粉末例如诸如基于Cr(铬)和/或Fe(铁)的材料组合的粉末,这意味着Cr和Fe总共是至少50%的重量,优选总共是至少80%的重量,更优选至少90%的重量。所述气体传导零件在这种情况下由铁素体合金组成。所述气体传导零件优选是通过粉末冶金法,以已知的方式通过压缩起始粉末(任选地加入功能化材料),任选地加入有机粘合剂,并随后烧结作业来生产。

[0026] 在所述气体传导零件是用作MSC中的独立形成的部件的情况中,所述气体传导零件优选由与MSC的支撑基底相同的材料或者基本上相同的材料(即仅仅加入了功能化材料)组成。这是有利的,因为在这种情况下热膨胀是相同的,并且不存在温度引起的应变。

[0027] 如上所述,本发明的气体传导零件可用于电化学模块,特别是MSC。在一种优选的实施方案中,所述电化学模块具有气体传导零件,每个进行不同的设计来用于供给和除去工艺气体。在这种情况下,所述气体传导零件可以在例如所用材料、它们的形状、孔隙率、所形成的气体导向结构的形状例如通道结构等方面是不同的。具体地,所述功能化可以在用于供给和除去工艺气体的所述气体传导零件的情况中是不同的,并且可以对于不同的任务进行优化。虽然所述气体传导零件(其用于供给工艺气体(反应物气体))适于处理反应物气体,但是所述气体传导零件(其用于除去工艺气体(产物气体))适于产物气体的后处理。

[0028] 特别是在用于SOFC的情况中,所述气体传导零件可以功能化来用于催化重整反应物气体。对于催化重整来说,下面的材料是确定的(特别是当使用通过粉末冶金法生产和基于铁和/或铬的合金制成的气体传导零件):镍(Ni),铂(Pt),钯(Pd)和/或这些金属的氧化物例如诸如NiO。在均相合金化的情况中,这些金属和/或金属氧化物的分数应当总计是至少1wt%,优选至少2wt%。作为这种功能化的结果,产生了用于所述电化学反应的另外的氢气,并且反应物气体流速没有改变。对于所述优选的效果,这些材料可以合金化到基础材料中和/或通过涂覆方法施涂到工艺气体靠着其和/或在其上流过的表面(例如通过浸涂(悬浮液浸涂)或者不同于气相的沉积技术),在此情况中合金化和气相沉积方法优于浸涂方法,这归因于润湿效应,其对于多孔结构是有害的。

[0029] 所述气体传导零件可以进一步功能化来用于净化所述反应物气体的杂质例如诸

如硫、氯、氧和/或碳。所述杂质与引入的材料反应,因此减少了可能损坏所述电池单元的电化学活性层的风险。用于净化反应物气体来除去硫和/或氯的元素(吸气原子)如下: Ni, 钴(Co), 铬(Cr), 钪(Sc)和/或铈(Ce), 并且Ni是优选的,这归因于上述所述的它的涉及催化重整的性能,并且Ce也是优选的。用于净化相对于氧的产物气体的优选的元素是Cr、铜(Cu)和/或钛(Ti), 并且Ti是特别有利的,这归因于它对于碳的保留效应和因此它同时的防止形成烟灰的效应。虽然这些吸气原子通常可以仅仅以ppm范围的残留量保持,但是它们对于电化学模块的性能和寿命具有可测量的积极影响。这里同样地,所述材料是通过合金化引入基础材料中,用悬浮液浸涂或者气相沉积方法,并且气相沉积方法由于其灵活性而是优选的。

[0030] 用于后处理所述产物气体的功能中心可以类似地引入。产物气体(流出气体)可以通过相应的功能化气体传导零件来净化,特别是净化包含挥发性Cr离子的杂质。相对于Cr杂质的相应的功能化可以通过氧化物陶瓷来完成,例如诸如结构 AB_2O_4 的Cu-Ni-Mn尖晶石(这里A是选自Cu或者Ni的元素,和B是元素锰(Mn)), 并且可以通过气相沉积方法、浸涂方法或者施涂悬浮液和/或糊的方法,或者通过由金属元素转化来进行。

[0031] 为了防止氧气从流出气体管线向后扩散,所述气体传导零件可以用吸氧剂来功能化。这些吸气剂目的是防止阳极氧化。合适的吸氧剂如下: Ti、Cu或者化学计量比不足的尖晶石化合物,并且优选给出的是使用Ti和/或Cu。这两种金属优选是通过气相沉积法施用到所述气体传导零件的多孔表面上。抑制向后扩散可以任选地依靠合适的气体传导结构来另外的支持。

[0032] 总之,特别是对于用于SOFC来说,所述气体传导零件可以在反应物气体侧用Ni、Pt、Pd(和/或这些金属的氧化物)、Co、Cr、Sc、铈、Cu和/或Ti来功能化。所述气体传导零件在产物侧可能的功能化包括Ti、Cu和/或氧化物陶瓷,特别是Cu-Ni-Mn尖晶石。所述气体传导零件在反应物气体侧和产物气体侧的功能化的优选组合包含在反应物气体侧的Ni或者NiO和在产物气体侧的Ti,以及反应物气体侧的Ni或者NiO和在产物气体侧的Cu等。

附图说明

[0033] 本发明另外的优点将从下文的示例性实施方案说明和参考附图而变得显而易见,其中为了说明本发明,所述尺寸比例并不总是按照精确的比例给出。在不同的图中,相同的附图标记用于相同部件。

[0034] 在附图中:

[0035] 图1a:以透视图显示了第一实施方案的功能化的气体传导零件,其用于电化学模块;

[0036] 图1b:以平面图显示了图1a的气体传导零件;和

[0037] 图1c:以侧视图显示了图1a的气体传导零件;

[0038] 图2:以分解图分别显示了第一实施方案的电化学模块,其具有分别根据图1a-c的气体传导零件,用于工艺气体传导空间,用于供给或者除去工艺气体(这里必须注意的是与图3的模块相比,图2电化学模块是在它的头部上转向显示的,用于提高通道的可见性);

[0039] 图3:以横截面图显示了一种堆叠体,其具有根据图2的三个电化学模块;

[0040] 图4:以分解图显示了第二实施方案的电化学模块,和

[0041] 图5:以横截面图显示了一种堆叠体,其具有根据图4的三个电化学模块。

具体实施方式

[0042] 图1a以透视图显示了第一实施方案的功能化的气体传导零件(10),其配置为独立的部件和排列在所述电化学模块中,特别是SOFC中,处于工艺气体传导空间内。在工艺气体传导空间中的一种可能的排列从下图2和图3中是很明显的。图1b以平面图显示了气体传导零件(10),并且它在图1c中是以从侧面(A)的侧视图显示的,其在电化学模块(20)的排列中面向工艺气体空间的内部。所述气体传导零件(10)是通过粉末冶金法,由具有>50wt%的Fe和15-35wt%的Cr的Fe基合金生产的。选择粒度<150 μm ,更具体地<100 μm 的粉末,以使得在烧结作业后,所述多孔的气体传导零件的孔隙率优选是20-60%,更具体是40-50%。要形成的气体传导零件越薄,所选择的粒度越小。并且优选建立开放孔隙率(即,具有气体在单个相邻的孔之间交换的可能性)。所述零件的厚度优选是170 μm 至1.5mm,更具体地是250 μm 至800 μm 。所述平坦气体传导零件具有多个气体通道开口(11),其在所示的变体中具有三个中心气体通道开口(11),通过其将工艺气体在电化学模块运行中分别供给和除去。所述工艺气体流此外通过气体导向结构来操控,在该示例性实施方案中是通过星形通道(12)来操控,其是浅表形成的,并且从所述气体通道开口延伸高到侧边(A)。通道(其初始在远离内工艺气体空间的方向上从气体通道开口(11)进行分支)在此以弧形在内工艺气体空间的方向上重新导向侧边(A)。在其余的侧边(13)(远离侧边(A))处,所述气体传导零件已经以气密性方式压挤。在所述电化学模块的运行中,所述工艺气体从气体通道开口(11)流过通道(12)和流过所述孔到所述气体传导零件的侧边(A),从这里它流入内部工艺气体空间,其是通过许多通道来极其均匀供给的。当所述气体传导零件用于除去工艺气体时,所述气体在相反方向上流动。

[0043] 对于功能化,所述气体传导零件在具有通道一侧的表面是在PVD单元中用<1 μm 厚度的功能层(14)涂覆的。在这个作业中,要仔细确保所述气体传导零件的多孔表面结构在涂覆过程中保留,即,开放的多孔表面没有被顶涂层覆盖,因此存在连续的功能化的表面积,其大于光滑表面。还要仔细确保具体地,工艺气体流过通道表面,并且其因此是与工艺气体相当密集接触的,是充分涂覆的。

[0044] 生产了多个气体传导零件,其具有分别用于处理或者后处理工艺气体的不同的功能化,这些气体传导零件打算用于SOFC。第一示例性实施方案的气体传导零件是用Ni涂覆的,并且第二实施方案是用NiO涂覆的。两种气体传导零件都可用于处理燃烧气体;两种示例性实施方案的功能化的表面充当了用于重整燃烧气体的催化剂,并且还具有对于氯和硫的吸气效应。对于用于后处理流出气体的气体传导零件来说,选择Ti涂层,其过滤了来自于流出气流的Cr离子。

[0045] 图2和图3显示了所述气体传导零件(10,10')在电化学模块中的排列。图2以分解图显示了电化学模块(20),其具有相应的功能化的气体传导零件(10,10');图3以横截面图显示了堆叠体(30),其具有彼此叠置的三个电化学模块(20)。应当注意的是在图2中,与图3的模块相比,所述电化学模块在它的头部是转向显示的,为了更好看到通道(12)。所述电化学模块(20)每个具有电化学电池单元(21),其由多孔的金属支撑基底(22)组成,其已经通过粉末冶金法生产,具有层结构(23),该层结构具有施用到透气性区域中的基底(22)的上

的至少一个电化学活性层。具有层结构 (23) 的支撑基底 (22) 是以气密性方式在边缘处压挤在一起的,并且具有板型基底结构,其在变体实施方案中用于扩大表面积,也可以在较小的长度范围具有局部曲率例如波形设计。位于支撑基底 (22) 侧面(其与这里所述的层结构相对)上的在每种情况中是互连器 (24),其中它承载在支撑基底 (22) 的区域中具有肋条结构 (24a)。所述肋条结构的纵向在此是在图3横截面平面中延伸的。互连器 (24) 在两个相对侧上延伸超过所述电化学电池单元 (21) 的区域和在它的外边缘处承载在限界所述电化学电池单元的框架面板 (25) 上。限界性框架面板 (25) 是经由限界性焊接结合以气密性方式结合到所述电化学电池单元 (21) 的内边缘处,并且以气密性方式结合到互连器 (24) 的外边缘处。框架面板 (25) 和互连器 (24) 因此形成了金属的气密性外壳的部分,其与所述电化学电池单元 (21) 限界了气密性工艺气体空间 (26)。工艺气体空间 (26) 再分为(概念上)两个相对的子空间:两个工艺气体传导空间 (27, 27'), 并且所述子空间每个在所述电化学电池单元 (21) 区域外的区域上延伸和在电化学电池单元 (21) 的方向上打开。在这种排列中,第一工艺气体传导空间 (27) 经由所述外壳(框架面板和互连器)中的相应气体进入开口 (28),用于供给工艺气体,而相对的第二工艺气体传导空间 (27') 经由相应的气体离开开口 (28') 用于除去工艺气体(所述气体通道开口在图3中未示出,因为所述截面位于气体通道开口的侧面)。气体在所述堆叠体中的传导在垂直方向上(堆叠体 (B) 的堆叠方向) 依靠相应的通道结构来进行,其是在所述气体通道开口区域通常依靠分开的镶嵌物 (29)、密封条以及通过受控地施用密封剂(例如玻璃焊料)来形成的。

[0046] 排列在工艺气体传导空间 (27) 中用于供给的是这样的气体传导零件 (10), 它的表面功能化来用于处理反应物气体(重整, 净化)。功能化来用于后处理产物气体的气体传导零件 (10') 排列在相对的第二工艺气体传导空间 (27') 中用于除去产物气体。所述用于供给和除去的气体传导零件 (10, 10') 所以优选具有不同的功能化。所述气体传导零件当然也可以具有不同的其他性能(基础材料、形状、多孔性、通道的几何形状等) 和可以彼此独立地对于它们的目标用途进行优化。

[0047] 气体传导零件 (10, 10') 优选配置为在电化学模块的堆叠方向 (B) 上的支撑元件。为此目的,所述气体传导零件的形状在每种情况中适于各自的工艺气体传导空间的内部。每个所述气体传导零件 (10, 10') 通过它的顶侧靠着框架面板 (25) 承载,其是各自的工艺气体传导空间 (27, 27') 的上边界,并且通过它的底侧靠着互连器 (24) 承载,其是各自的工艺气体传导空间的下边界。平坦接触是有利的,特别是在各自气体传导零件的顶侧和/或在底侧。所述气体传导零件的厚度因此对应于各自的工艺气体传导空间 (27, 27') 的空间内部高度。浅表形成的通道 (12) 位于所述气体传导零件 (10, 10') 的底侧上。因为所述气体传导零件的平坦构造,决定性增加了所述外壳边缘区域(其由薄框架面板 (25) 和薄的互连器 (24) 组成) 的挠曲和扭曲刚度,并且因此降低了在机械负荷下焊缝裂纹的风险。在一种有利的变体实施方案中,所述功能化的气体传导零件点焊到所述外壳上和因此固定。

[0048] 图4和图5显示了第二示例性实施方案的电化学模块 (20'), 其中所述气体传导零件 (10, 10') 形成所述外壳的一部分,并且是与支撑基底 (22') 整体实施的。多孔支撑基底 (22') 是以气密性方式压挤到两个对侧上,在每种情况中在边缘区域处,在所述侧面的每个中存在着整合的气体通道开口 (11, 11')。所述边缘区域还可以在面对层结构 (23) 的侧面上依靠熔融作业(其例如通过激光束熔融来进行)来气密性制造。所述支撑基底的这些相对边

缘区域处于所述具有层结构(23)的透气性区域之外。它们每个代表了气体传导零件(10“、10“’)和将两个工艺气体传导空间(27,27’)朝着顶部分界。在压缩程序中,任选的,气体导向结构(12)可以整合到支撑基底的边缘区域的下侧上(面向工艺气体传导空间内部的侧面)。在所实现的变体中,支撑基底的分配来供给燃烧气体的边缘区域(10”)在它的下侧涂覆有Ni;分配来除去流出气体的边缘区域(10”’)在它的下侧涂覆有Ti。处理燃烧气体和净化流出气体是以类似于图1-图3的示例性实施方案来实现的。

[0049] 不仅对于图1-图3所示的示例性实施方案(具有独立的气体传导零件),而且对于图4和图5所示的示例性实施方案(具有整合的气体传导零件),当然可以想到不同于Ni和/或NiO和Ti涂覆的功能化。对于用于SOFC来说,所述气体传导零件可以在反应物气体侧不仅用Ni或者NiO而且用Pt、Pd(和/或这两种金属的氧化物)、Co、Cr、Sc、钪、Cu和/或Ti来功能化。所述气体传导零件在产物侧上可能的功能化包括Ti、Cu和/或氧化物陶瓷,更具体地是Cu-Ni-Mn尖晶石。

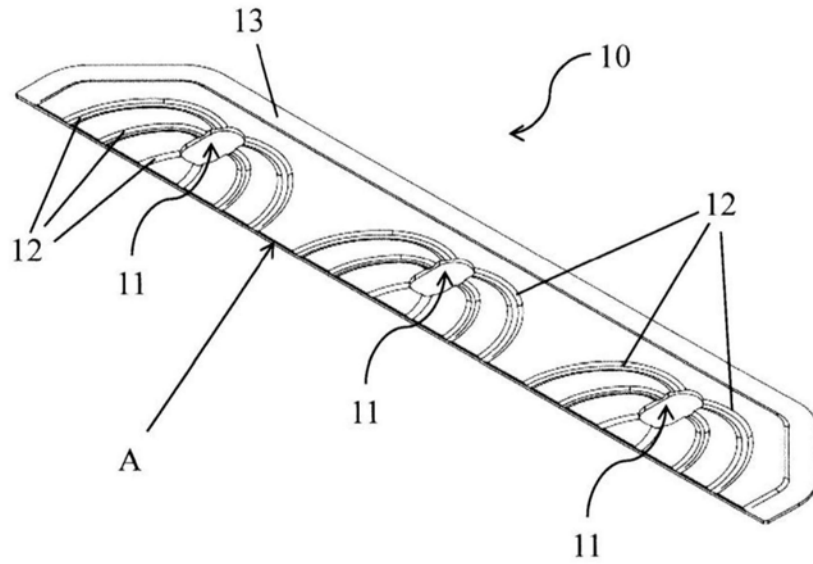


图1a

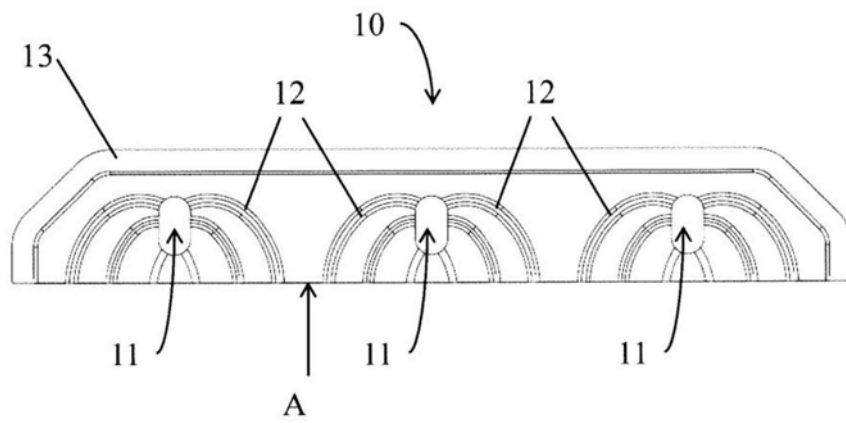


图1b

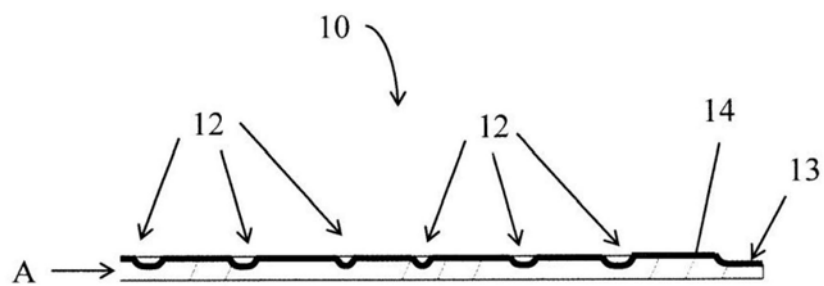


图1c

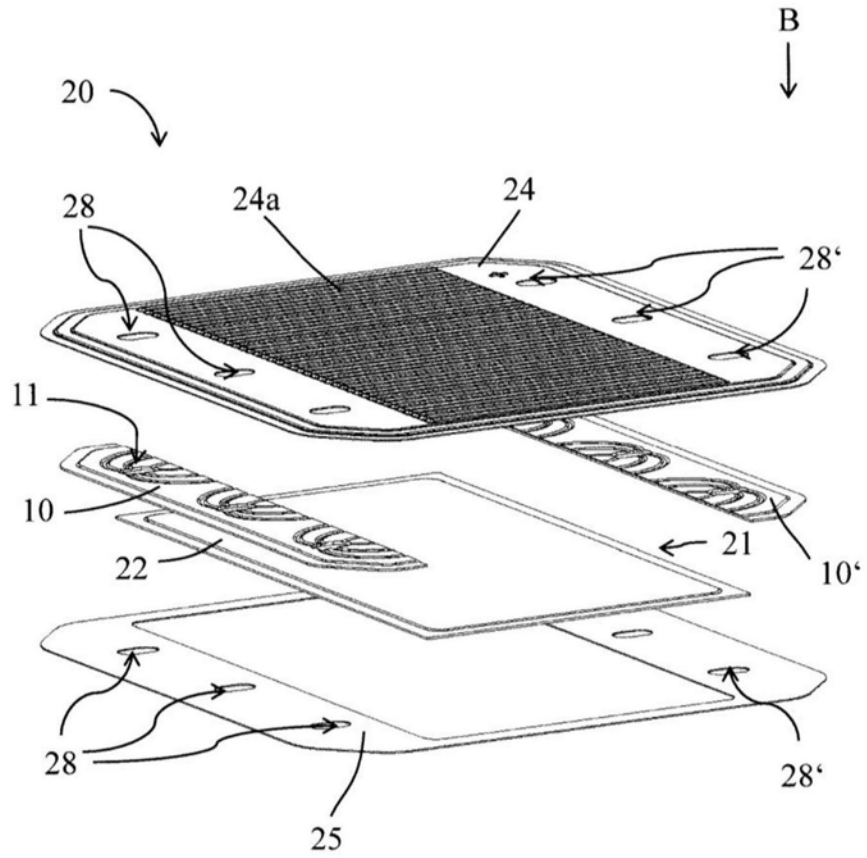


图2

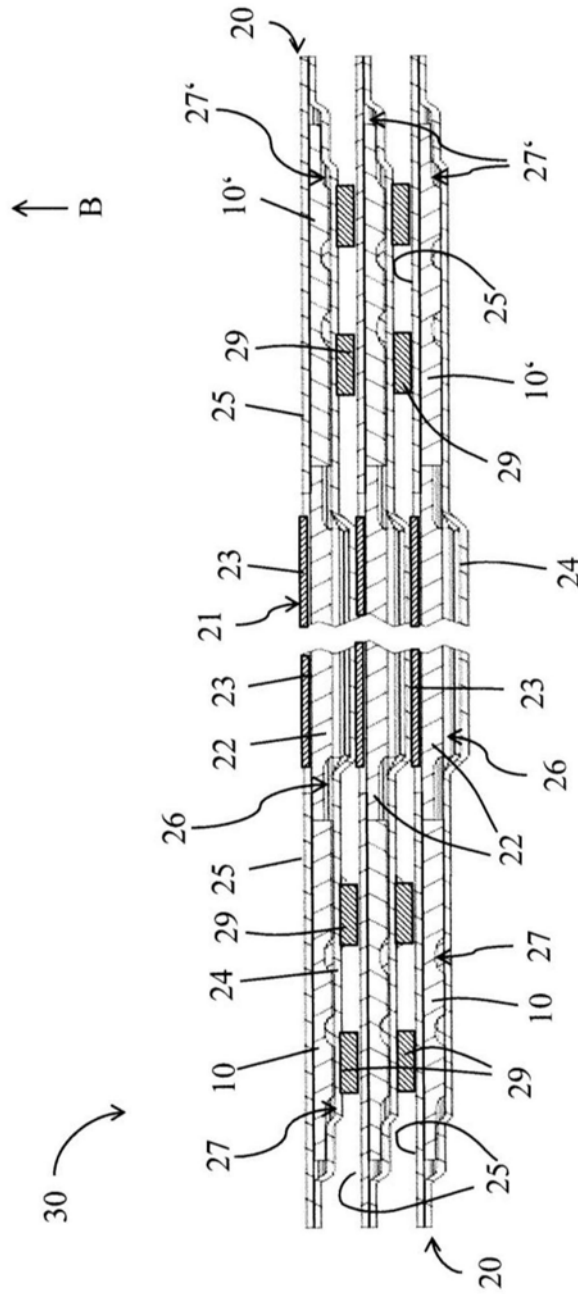


图3

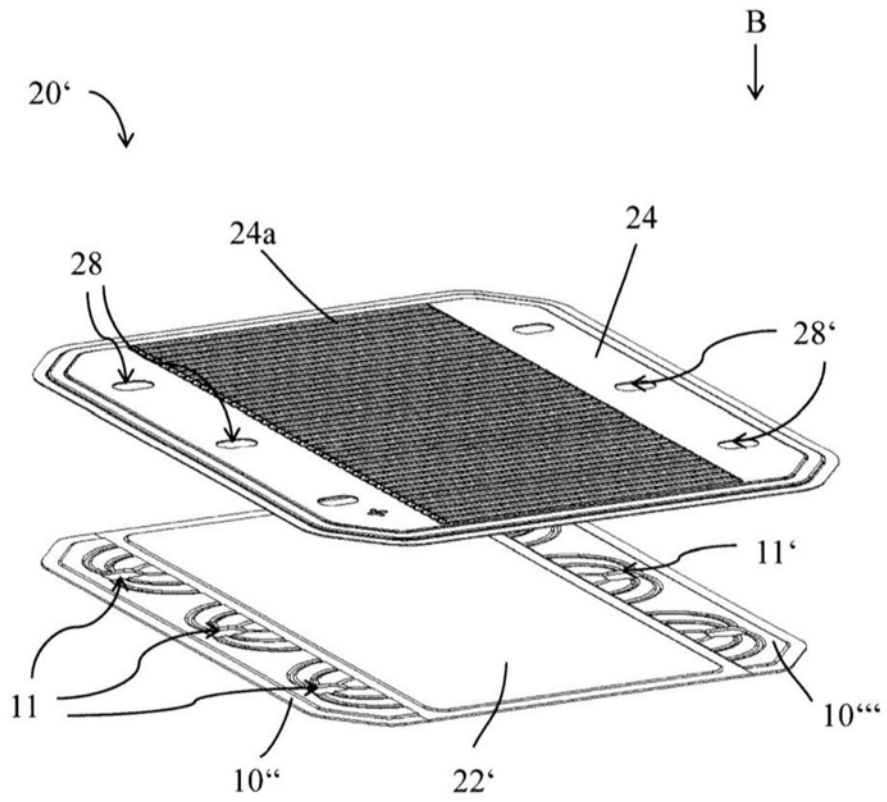


图4

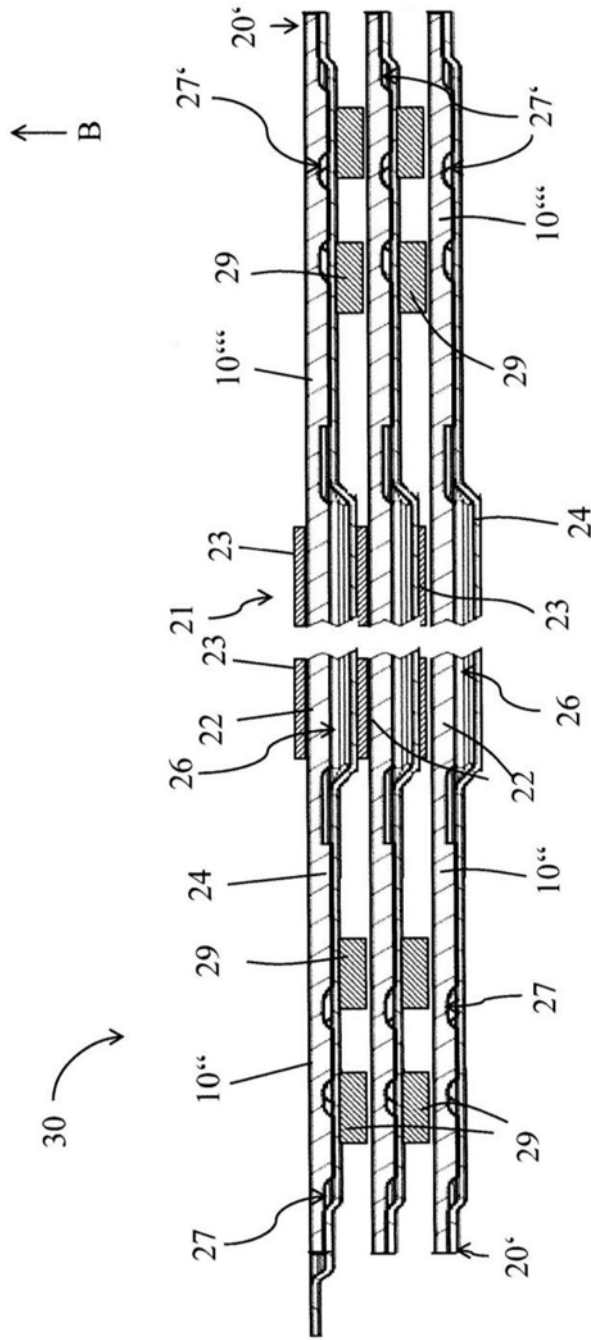


图5