

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G01N 27/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007487.0

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1761873A

[22] 申请日 2004.3.18

[21] 申请号 200480007487.0

[30] 优先权

[32] 2003.3.20 [33] AT [31] A449/2003

[86] 国际申请 PCT/AT2004/000100 2004.3.18

[87] 国际公布 WO2004/083838 德 2004.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.20

[71] 申请人 AVL 里斯脱有限公司

地址 奥地利格拉茨

[72] 发明人 H·坦纳尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
代理人 沙永生

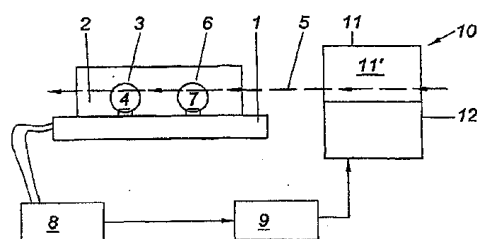
权利要求书 3 页 说明书 4 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

测定涂有催化剂材料的反应表面的氧化还原态的方法和装置

## [57] 摘要

本发明涉及测定高温燃料电池(10)的阳极(11)的氧化还原态或重整装置(13)反应表面(16)的氧化还原态的方法和装置,所述阳极上涂布有催化剂材料或由催化剂材料构成。根据本发明,压电感应装置(10)的至少有关第一共振器(3)被放置在高温燃料电池的阳极气流(5)中或在重整装置(13)的气流中。第一共振器(3)涂布有在气流可氧化或可还原的涂层(4)。该装置还包括用于测定第一共振器(3)的至少一种共振性能变化的装置(8)。所测得的值作为对高温燃料电池(10)的阳极(11)的氧化还原态的测定,或作为对重整装置(13)反应表面(16)的氧化还原态的测定。



1. 一种测定高温燃料电池阳极的氧化还原态的方法，所述阳极涂布有催化剂材料或由催化剂材料构成，其特征在于，压电感应装置的至少一个第一共振器与高温燃料电池的含  $H_2$  和/或  $CO$  和/或  $CH_4$  的阳极气流接触，所述第一共振器的表面涂布有能在阳极气流中氧化/还原的涂层；以及测定第一共振器的至少一种共振性能的变化，较好是共振频率变化，并且由此测定推断高温燃料电池的阳极的氧化还原态。

2. 一种测定重整装置反应表面的氧化还原态的方法，所述反应表面涂布有催化剂材料或由催化剂材料构成，其特征在于，压电感应装置的至少一个第一共振器与重整装置的含  $H_2$  和/或  $CO$  和/或  $CH_4$  的气流接触，所述第一共振器的表面涂布有能在所述气流中氧化/还原的涂层；以及测定第一共振器的至少一种共振性能的变化，较好是共振频率变化，并由此测定推断重整装置反应表面的氧化还原态。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，根据所测定的共振性能的变化，较好是共振频率的变化，控制或调整高温燃料电池或重整装置的至少一种操作参数。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其特征在于，压电感应装置的至少一个第二共振器与含  $H_2$  和/或  $CO$  和/或  $CH_4$  的气流接触，所述第二共振器具有化学稳定的涂层；以及感应装置的第一共振器和第二共振器间的频率差别被用作对氧化/还原层的氧化还原态的测定。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，测定两个共振器的共振频率，较好是具有化学稳定涂层的共振器的共振频率，并将所测定值用作对气流温度的测定。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其特征在于，测定两个共振器的共振阻抗，较好是有化学稳定涂层的共振器的共振阻抗，并将所测定值用作对气流压力的测定。

7. 测定高温燃料电池 10 的阳极 11 的氧化还原态的装置，所述阳极 11 涂布有催化剂材料或由催化剂材料构成，其特征在于，压电感应装置 1 的至少一个第一共振器 3 位于高温燃料电池 10 的阳极气流 5 中，所述第一共振器 3 上具有氧化/还原涂层 4；以及提供有测定第一共振器 3 的至少一种共振性能变化的装置 8，所测的值作为对高温燃料电池 10 的阳极 11 的氧化还原态的测定。

8. 测定重整装置 13 的反应表面 16 的氧化还原态的装置, 所述反应表面 16 涂布有催化剂材料或由催化剂材料构成, 其特征在于, 压电感应装置 1 的至少一个第一共振器 3 位于重整装置 13 的气流 5 中, 所述第一共振器 3 上具有氧化/还原涂层 4; 以及提供有测定第一共振器 3 的至少一种共振性能变化的装置 8, 所测的值作为对重整装置 13 的反应表面 16 的氧化还原态的测定。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的装置, 其特征在于, 第一共振器 3 的氧化/还原涂层 4 由和高温燃料电池 1 的阳极 11 的催化剂材料或重整装置 13 的反应表面 16 的催化剂材料相同的材料构成。

10. 如权利要求 7-9 中任一项所述的装置, 其特征在于, 第一共振器 3 的氧化/还原涂层 4 由镍-金属陶瓷, Ni/NiO, Cu/CuO, Pb/PbO, Co/CoO, Ag/AgO 或 Pd/PdO 构成。

11. 如权利要求 7-10 中任一项所述的装置, 其特征在于, 压电感应装置 1 的至少一个第二共振器 6 被放置在气流 5 中, 所述第二共振器共振器 6 具有在气流 5 中化学稳定的涂层 7。

12. 如权利要求 11 所述的装置, 其特征在于, 第二共振器 6 的化学稳定涂层 7 是贵金属层或氧化物层, 如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO 或 MnO。

13. 如权利要求 7 所述的装置, 其特征在于, 压电感应装置 1 位于阳极气流 5 的出口处。

14. 如权利要求 7 所述的装置, 其特征在于, 压电感应装置 1 被放置在高温燃料电池 10 的阳极气流空间 11' 中。

15. 如权利要求 8 所述的装置, 其特征在于, 压电感应装置 1 被放置在进入或离开重整装置 13 的气流进口处或出口处。

16. 用于测定氧化/还原涂层 4 的氧化还原态的压电感应装置 1, 其特征在于, 氧化/还原涂层 4 施涂在感应装置的至少一个第一共振器 3 的表面, 共振器表面流动连接到高温燃料电池 10 的阳极气体空间 11' 或重整装置 13 的气体空间 13'。

17. 如权利要求 16 所述的压电感应装置 1, 其特征在于, 将化学稳定涂层 7 施涂到感应装置的至少一个第二共振器的表面, 该涂层在高温燃料电池 10 或重整装置 13 的气流 5 中不显示任何氧化还原性能。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的压电感应装置 1, 其特征在于, 将化学稳定涂层 7 和氧化/还原涂层 4 施涂在压电结晶元件 2 的两个区域。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的压电感应装置 1, 其特征在于, 化学稳定涂层 7 由贵金属或  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  或  $\text{MnO}$  构成, 而氧化/还原涂层 4 由镍-金属陶瓷,  $\text{Ni/NiO}$ ,  $\text{Cu/CuO}$ ,  $\text{Pb/PbO}$ ,  $\text{Co/CoO}$ ,  $\text{Ag/AgO}$  或  $\text{Pd/PdO}$  构成。

20. 如权利要求 16-19 中任一项所述的压电感应装置 1, 其特征在于, 两个共振器 3 和 6 构造成 BAW-或 SAW-共振器。

21. 如权利要求 16-20 中任一项所述的压电感应装置 1, 其特征在于, 第一共振器 3 构造成在相对面上具有氧化/还原涂层 4 的 BAW-共振器。

## 测定涂有催化剂材料的反应表面的氧化还原态的方法和装置

5 本发明涉及测定高温燃料电池的阴极的氧化还原态或重整装置反应表面的氧化还原态的方法和装置，阳极上涂布有催化剂或由催化剂材料构成，还涉及用于测定可氧化/可还原涂层的氧化还原态的压电感应器。

高温燃料电池，如固体氧化物燃料电池或熔融碳酸盐燃料电池在操作期间在电极上必须供给气体，即在阳极用燃烧气体( $H_2$ ,  $CO$  或  $CH_4$ )，而在阴极以氧化气体( $O_2$  或空气)供给。气体空间相互间必须密封。密封不足会导致电池电压下降，通常导致燃料电池的降解和失效。

此外，如果氧进入温度低于  $600^\circ C$  的富含  $H_2$  的阳极空间，将产生高爆炸性的混合物。

镍(Ni)或镍-金属陶瓷可用作阳极上的催化剂材料，但是这种材料在与含氧的大气接触时形成氧化镍( $NiO$ )，并且其催化活性变差。为此原因，启动具有 Ni 或 Ni-金属陶瓷作为阳极材料的高温燃料电池操作需要所谓的还原阶段，在此期间，阳极空间最初用氮气吹扫，然后充入燃烧气体(如氢)，燃烧气体用作还原剂，其浓度以逐级方式增加。在此还原阶段， $NiO$  被还原为金属 Ni。相反，阳极材料的氧化在一定情况是不可避免的，如在保持活性期间。阳极的还原和氧化被称作“氧化还原周期”。

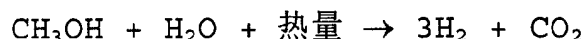
已知实践中是通过 Ni/YsZ-金属陶瓷(YsZ= 掺杂钇的锆)的极化态，例如通过阻抗光谱，它们这种氧化还原周期，或氧化还原态。这种方法最初用于研制燃料电池，但有关阳极的催化活性的可靠推论只在单个电池实验中是可行的。这种方法不适用于连续监测操作期间的高温燃料电池。

25 由 Daniel Fouquet, Axel C. Müller, André Weber, 和 Ellen Ivers-Tiffée 编著的"Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YsZ 金属陶瓷", 5<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cells Forum, Vol. 1 (2002), 第 467-474 页可知，采用 TGA 测定(Thermo Gravimetric Analysis)，涉及  $NiO/Ni$  粉末和  $NiO/Ni$ -YsZ 金属陶瓷的还原和氧化动力学已为人们了解。

30 但是，这种测定不能用于连续监测高温燃料电池。

用于产生燃料电池用的富含氢气燃烧气体重整装置，如蒸气重整装置具有涂布了催化剂材料的反应表面，在该表面上获得含 H<sub>2</sub> 和 CO 的燃烧气体，例如从初始介质(primary media)天然气和水蒸气获得。还可以使用以甲醇作为初始介质操作的重整装置，按照下面反应式，产生富含氢气的燃烧气体，

5



使用不同的氧化还原层如 Ni/NiO 或镍-金属陶瓷作为催化剂材料。重整装置的效率以及操作安全性取决反应表面的状态。

10 由美国专利 6,455,181 B1 可知，已知的燃料电池组件具有带膜电极的传感器，其一面与燃料电池的气体进料相连，另一面与燃料电池的废气相连，这两面上有不同的涂层。气体在该膜的两面上的组成不同，例如，氢离子浓度的差别，这种差别可转变为电信号，该信号用来控制燃料电池的气体流动。因此，能测定在燃料电池的进口和出口的气体浓度的差别，但这种装置还不能测定高温燃料电池的阳极的氧化还原态或重整装置的反应表面的氧化还原态。

15 本发明的目的是提供一种用于本监测高温燃料电池的阳极的氧化还原态或重整装置的反应表面的氧化还原态的方法和装置，以及感应器的排列，可以在正常操作时使用，并通过控制或调节至少一个操作参数，还能进一步确保燃料电池或包括重整装置的燃料电池组件的最佳和安全操作。

20 通过下面方法达到本发明的目的，提供压电感应装置至少由第一共振器与高温燃料电池的含 H<sub>2</sub> 和/或 CO 和/或 CH<sub>4</sub> 的阳极气流接触，第一共振器的表面上涂布有能在阳极气流中氧化/还原的涂层；以及提供测定第一共振器的至少一种共振性能的变化，较好是共振频率的变化，并由这一测定可推断高温燃料电池的阳极的氧化还原态。

25 为监测重整装置的反应表面，本发明提出使压电感应装置的至少一个第一共振器与重整装置中含 H<sub>2</sub> 和/或 CO 和/或 CH<sub>4</sub> 的气流接触，第一共振器的表面涂布有能在气流中氧化/还原的涂层；以及提出测定第一共振器的至少一种共振性能的变化，较好是共振频率的变化，并由这一测定可推断重整装置的反应表面的氧化还原态。

30 根据本发明实施这种方法的装置的特征在于，压电感应装置的第一共振器位于高温燃料电池的阳极气流或重整装置的气流中，这种第一共振器涂布有可氧化/可还原层；以及提供有测定第一共振器的至少一种共振性能变化的装置，测得的值用作为高温燃料电池的氧化还原态的测定或重整装置反应表面的氧化还原态的测定。

本发明的一个有利的变化中, 本发明第一共振器的可氧化/可还原涂层可由和高温燃料电池的阳极的催化剂材料或重整装置活性表面的催化剂材料相同的材料构成。

氧化物的自由标准生成能取决于温度和氧的分压, 在对氧化物的所谓 Ellingham 图上可读取该氧化物的自由标准生成能, 这对从氧化物提取金属尤其重要。第一共振器的氧化/还原涂层的例子(对含 CO 和/或 H<sub>2</sub> 或 CH<sub>4</sub> 的气体)包括 Cu/CuO, Ni/NiO, Pb/PbO, Co/CoO, Ag/AgO, Pd/PdO 和镍-金属陶瓷。

对不同测定, 本发明提出将压电感应装置的至少一个第二共振器放置在气流中, 这种第二共振器具有在气流中化学稳定的涂层。将感应装置的第一和第二共振器的频率差用作为对可氧化/可还原层的氧化还原态的测定。化学稳定层的例子(对含 CO 和/或 H<sub>2</sub> 或 CH<sub>4</sub> 的气体)是 CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, V/VO, Cr/CrO, 和贵金属。

本发明提出, 根据测定的共振性能的变化, 较好是共振频率的变化, 可以控制或调整高温燃料电池或重整装置的至少一个操作参数。

根据本发明, 通过测定两个共振器, 较好是具有化学稳定涂层的共振器的共振频率或共振阻抗, 并采用测定的值作为气流中温度或压力的测定, 可以进一步获得操作参数。由在测定点获得的温度、压力和氧化还原态的数据, 使用燃料电池的阳极空间的压力和温度数据, 可确定阳极的氧化还原态。本发明的装置例如可以控制在阳极的燃烧气体的供应或组成和/或控制开始阶段和/或停止阶段的温度。

本发明测定可氧化/可还原涂层的氧化还原态的压电感应装置的特征在于, 在感应装置的至少一个第一共振器的表面施涂可氧化/可还原涂层, 所述共振器表面流动连接到高温燃料电池的阳极气体空间或重整装置的气体空间。较好地, 在感应装置的至少一个第二共振器的表面施涂化学稳定涂层, 该涂层在高温燃料电池或的重整装置气流中不显示任何氧化还原性能。共振器较好是如 BAW-或 SAW-共振器的结构。

在优选的应用中, 本发明的压电感应装置可用于监测氧泄漏到阳极空间, 特别在临界启动阶段(如从阴极空间), 可引起燃料电池组件的关闭或紧急关闭程序。

压电感应装置可位于燃料电池阳极气流的进口处或在出口处。燃料电池正常操作期间, 燃料电池出口的气体组成(如 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O)与温度和负荷相关。

本发明的一个变体中, 压电感应装置还可以放置在高温燃料电池的阳极气体空间中或放置在重整装置的气流出口处。

以下参照所附示意图, 详细说明本发明。

图 1 是本发明用压电感应装置测定高温燃料电池阳极的氧化还原态的装置的示意图;

图 2 是在具有蒸气重整装置的燃料电池组件中, 图 1 装置的变体。

图 1 所示为测定高温燃料电池 10 的阳极 11 的氧化还原态的装置, 该阳极涂布有催化剂材料或由催化剂材料组成, 其中, 压电感应装置 1 位于含  $H_2$  和/或  $CO$  和/或  $CH_4$  的阳极气流 5 中, 该压电装置的第一共振器 3 涂布有涂层 4, 该涂层 4 在阳极气流中可被氧化/还原。所述共振器表面与阳极气体空间 11' 流动连接, 并且在所示的例子中, 位于高温燃料电池 10 的出口处。燃料电池 10 的阴极标为 12。

感应装置 1 具有一个第二共振器 6, 其表面具有化学稳定的惰性涂层 7, 该涂层在高温燃料电池 10 的阳极气流 5 中不显示任何氧化还原性能。例如, 第二共振器 6 涂布有贵金属或惰性氧化物层。共振器 3 和 6 的化学稳定涂层 7 和可氧化/可还原涂层 4 可施涂在压电结晶元件 2 的两个区域, 如图 1 所示。因此, 两种共振器具有相同的与材料相关的参数, 具备上能容易地进行信号评价。

如果使用 SAW-共振器, 可以采用无线方法进行共振器激发和信号采集。

如果将第一共振器 3 设计为 BAW-共振器, 其相对的表面上可各自涂布可氧化/可还原涂层 4, 从而在每一个上获得双倍信号强度。

用具有化学稳定涂层 7 的共振器 6, 还可以测定共振频率或共振阻抗, 并用获得的值作为在阳极气流 5 的温度或压力的测定。

图 1 的装置上有测定压电感应装置 1 的共振器 3 和 6 的至少一种共振性能(如共振频率)变化的装置 8, 所获值得到对高温燃料电池 10 的阳极 11 氧化还原态的测定。通过控制装置 9, 可控制高温燃料电池 10 的各操作参数。

在图 2 所示为组合有燃料电池 10 和以天然气运作的蒸气重整装置 13 的燃料电池组件。在图 1 中所示的压电感应器 1 可放置在燃料电池 10 的阳极 11 前面的阳极气流中, 相应地放置在重整装置 13 的气流出口处(点 A), 并通过收集到的测定数据, 可提供涉及燃料电池 10 的阳极气体空间 11' 中的阳极 11 状态的信息, 以及在重整装置 13 的气体空间 13' 中的反应表面 16 的状态的信息。感应装置 1 还可以放在重整装置 13 的进口处(如天然气和水蒸气的共用进料管), 或在阳极 11 的后面(点 B), 也可以在任选的热交换器 14 的后面和在加力燃烧器 15 的前面(点 C)。



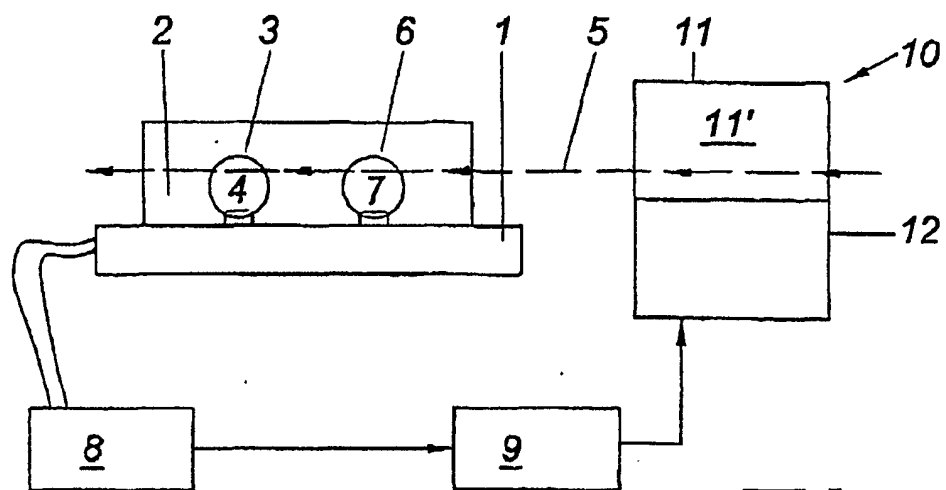


图1

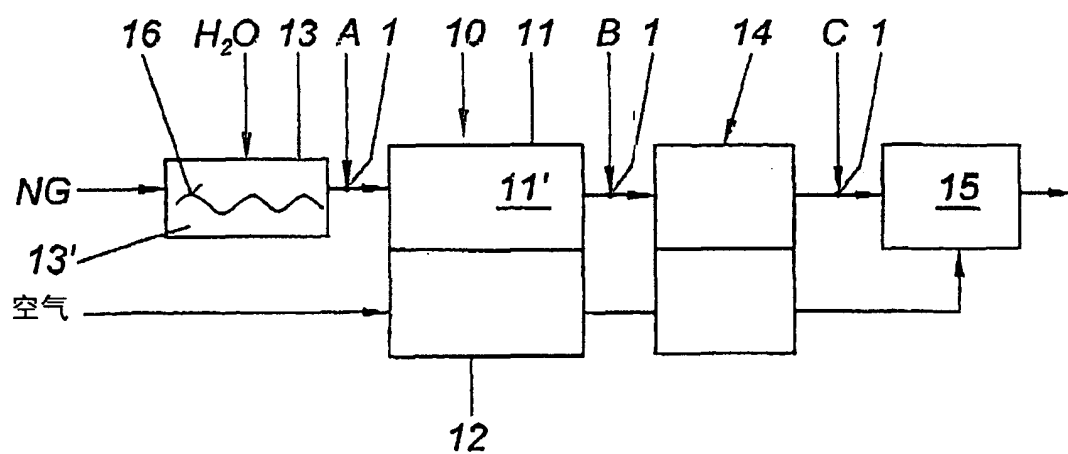


图2