



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201545402 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：104111761

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*H01M8/04 (2006.01)**H01M8/10 (2006.01)*

(30)優先權：2014/04/14

歐洲專利局

14164564.8

(71)申請人：托普索公司 (丹麥) HALDOR TOPSOEE A/S (DK)

丹麥

(72)發明人：佛瑞斯 佩德森 克勞斯 FRIIS PEDERSEN, CLAUS (DK)；貝赫 羅尼 BECH,

LONE (DK)；德拉格斯貝克 杜恩 傑克伯 DRAGSBAEK DUHN, JAKOB

(DK)；傑可伯森 妮可拉斯 班尼特 JAKOBSSON, NIKLAS BENGT (SE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 7 頁

(54)名稱

藉由控制進口氣體組成物增強 S O E C 系統生命週期

ENHANCING SOEC SYSTEM LIFETIME BY CONTROLLING INLET GAS COMPOSITION

(57)摘要

本發明提供一種用於增強固態氧化物電解池系統之生命週期之方法，該方法藉由對抗該系統之串聯電加熱器之線的氮化作用達成，啟動、停機及跳脫操作在增濕氮氣氛圍中於燃料側上進行以達成在-70°C與23°C之間的露點，及在空氣或在二氧化碳中於氧氣側上進行，從而保證在堆疊中之氧氣側上遍及電池之整個表面始終存在充分氧化條件。

In a method for enhancing the lifetime of a solid oxide electrolysis cell system by counteracting nitridation of the threads of the in-line electrical heaters of the system, the start-up, shut-down and trip operations are done in a humidified nitrogen atmosphere on the fuel side to achieve a dew point between -70°C and 23°C, and in air or in carbon dioxide on the oxygen side, securing that sufficiently oxidizing conditions are always present across the whole surface of the cells on the oxygen side in the stack.

發明摘要

※ 申請案號：104111761

※ 申請日：104 4 13

※IPC 分類：H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

藉由控制進口氣體組成物增強 SOEC 系統生命週期

ENHANCING SOEC SYSTEM LIFETIME BY CONTROLLING INLET GAS
COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種用於增強固態氧化物電解池系統之生命週期之方法，該方法藉由對抗該系統之串聯電加熱器之線的氮化作用達成，啟動、停機及跳脫操作在增濕氮氣氛圍中於燃料側上進行以達成在-70°C與23°C之間的露點，及在空氣或在二氧化碳中於氧氣側上進行，從而保證在堆疊中之氧氣側上遍及電池之整個表面始終存在充分氧化條件。

【英文】

In a method for enhancing the lifetime of a solid oxide electrolysis cell system by counteracting nitridation of the threads of the in-line electrical heaters of the system, the start-up, shut-down and trip operations are done in a humidified nitrogen atmosphere on the fuel side to achieve a dew point between -70°C and 23°C, and in air or in carbon dioxide on the oxygen side, securing that sufficiently oxidizing conditions are always present across the whole surface of the cells on the oxygen side in the stack.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

藉由控制進口氣體組成物增強 SOEC 系統生命週期

ENHANCING SOEC SYSTEM LIFETIME BY CONTROLLING INLET GAS
COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於增強固態氧化物電解池 (SOEC) 系統之生命週期之方法，其藉由控制進料至該系統之進口氣體之組成達成。

【先前技術】

【0002】 電解池使用電以將例如水分子 (H_2O) 分裂成氫氣 (H_2) 及氧氣 (O_2)。以此方式，電能經轉化成氫分子中之化學結合能。此為在燃料電池中發生的過程之逆轉。

【0003】 固態氧化物電解池基本上為反向運轉之對應燃料電池(固態氧化物燃料電池或 SOFC)。此類電池在相對高溫 ($700^{\circ}C$ 至 $1000^{\circ}C$) 下操作，其使得效率極其高。在電池之各側上形成兩種電解產物，即氫及氧。SOEC 可用於自藉由例如風力機產生的剩餘電產生氫氣。氫氣可經儲存，且當需求出現時藉助於燃料電池再次重新轉化成電。此允許在產量超出需求時儲存電。

【0004】 SOEC 亦可將二氧化碳 (CO_2) 電解成一氧化碳 (CO)。若水同時經電解，則產生氫與 CO 之混合物。此混合物 (亦稱為合成氣) 為在化學工業中之大量烴合成之起點。以此方式，液態運輸燃料可以合成方式產生。若電藉由風力機或太陽能電池產生，則燃料之使用為 CO_2 中性的。

【0005】 改良固態氧化物電池之效率及生命週期一直為重要的問題。舉例而言，US 2012/0003552 描述一種使用固態氧化物電解池改良電能儲存之效率及耐久性之方法。更特定言之，揭示了一組可逆 SOEC 操作條件，其中可達成較高轉化效率。此外，US 2012/0251912 揭示一種系統設計，其併入用於能量儲存之電化學裝置。該裝置可為可以放電模式，亦即發電，及充電模式，亦即電解燃料產生兩者操作之可逆 SOEC。

【發明內容】

【0006】 本發明之 SOEC 系統包含 SOEC 堆疊，其中必須藉助於加熱單元預熱在燃料側以及在氧氣側之進口氣體，以便向 SOEC 供熱。此可例如使用串聯電加熱器來進行，該電加熱器例如具有與氣體直接接觸的堪塔耳型（Kanthal-type）（Fe-Cr-Al 合金）線。來自 SOEC 堆疊之熱廢氣分別引向在產物側及氧氣側之進料/流出物熱交換器。

【0007】 在正常操作模式中，氧氣在氧氣側產生且一氧化碳在產物側產生。此意謂在燃料側存在還原條件且在氧氣側存在氧化條件。在啟動、停機及跳脫期間，標準程序應為使用惰性氣體，亦即氮氣。此導致以下問題：

【0008】 若在燃料側及氧氣側加熱器中使用堪塔耳型線，則此等線在僅存在氮氣及非氧化惰性氣體時變得經受氮化作用及機械降解。此係由於在氧化作用與氮化作用之間存在動力學競爭。若氧氣或氧化劑存在於氣體中，則氧化層形成反應占支配地位。另一方面，若僅存在氮氣，則將發生氮化作用。

【0009】 若在電池之啟動、停機及跳脫期間在 SOEC 之氧氣側上無氧

氣存在，則在 SOEC 之氧氣側上之電極（例如 Sr 摻雜 LaMnO_3 (LSM)）可經破壞或自電解質（例如氧化釔穩定氧化鋯（yttria-stabilised zirconia, YSZ））分層。在正常電解操作期間，產生氧氣。

【0010】 為了減輕以上問題且從而增強 SOEC 系統之生命週期，本發明係關於一種用於增強固態氧化物電解池系統之生命週期之方法，該方法藉由對抗該系統之串聯電加熱器之線的氮化作用達成，其中啟動、停機及跳脫操作如下進行：

- 在增濕氮氣氛圍中於燃料側上進行以達成在 -70°C 與 23°C 之間的露點，及
- 在空氣中於氧氣側上進行，或
- 在二氧化碳中於氧氣側上進行，

且其中在堆疊中之氧氣側上遍及電池之整個表面始終確保充分氧化條件。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 在上述用於藉由對抗系統及電池之氧氣側之串聯電加熱器之線的氮化作用來增強固態氧化物電解池系統之生命週期的方法中，正常操作作用氧氣側上之氧化氛圍進行，該氛圍由二氧化碳、空氣或其混合物組成。

【0012】 關於 SOEC 系統之燃料側上的加熱器中之線之氮化作用，啟動、停機及跳脫可在氮氣存在下進行，但結果表明氮氣應經增濕以達成高

於-70°C 且低於 23°C 之露點。此可例如藉由經由水使氫氣流之側流起泡來進行。此增濕氫氣實現微氧化氛圍，其足以避免串聯電加熱器之線之任何氮化作用。

【0013】 在此情況下，添加水而非另一氧化劑（諸如 CO₂）具有以下益處：若電壓與此進料氣體一起施加至 SOEC，則將不產生有毒氣體。若使用 CO₂ 則不為此情形，因為將產生有毒的 CO，其在停機及跳脫情形中為不當的。

【0014】 就氫氣而言，關鍵安全問題為避免高於 3% 之濃度，在該濃度下可能在空氣中發生爆炸。此對應於避免高於 23°C 之露點。在例如-50°C 之露點的情況下，所得氫氣濃度將僅為 0.005%。

【0015】 在低功率消耗情況下之操作對於一些應用為關鍵的，諸如在電力故障情況下之熱備用及基於電池之停機。在此情況下，必須在可調節的分流下操作以使得進入燃料側上之加熱器的氣體之總露點為-70°C 或高於-70°C。

【0016】 關於氧氣側上的加熱器中之線之氮化作用，啟動及停機可在空氣存在下進行。關於 SOEC 之氧氣側，啟動、停機及跳脫亦可在空氣存在下進行。在正常操作期間，可能有必要在氧氣側上再循環操作以確保遍及堆疊中之電池之總表面始終存在充分氧化條件。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於增強固態氧化物電解池系統之生命週期之方法，其藉由對抗該系統之串聯電加熱器之線的氮化作用達成，其中啟動、停機及跳脫操作如下進行：
 - 在增濕氮氣氛圍中於燃料側上進行以達成在 -70°C 與 23°C 之間的露點，及
 - 在空氣中於氧氣側上進行，或
 - 在二氧化碳中於氧氣側上進行，且其中在堆疊中之該氧氣側上遍及電池之整個表面始終存在充分氧化條件。
2. 如申請專利範圍第 1 項之用於增強固態氧化物電解池系統之生命週期的方法，其藉由對抗該系統及該等電池之氧氣側之串聯電加熱器之線的氮化作用來達成，其中正常操作用該氧氣側上之氧化氛圍進行，該氛圍由二氧化碳、空氣或其混合物組成。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該系統在該氧氣側上再循環操作以確保遍及該堆疊中之電池之整個表面始終存在充分氧化條件。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該系統包含在操作期間可經調節之分流，以使得進入該燃料側上之加熱器的氣體之總露點為 -70°C 或高於 -70°C 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該增濕氮氣氛圍藉由經由水使氮氣流之側流起泡來達成。