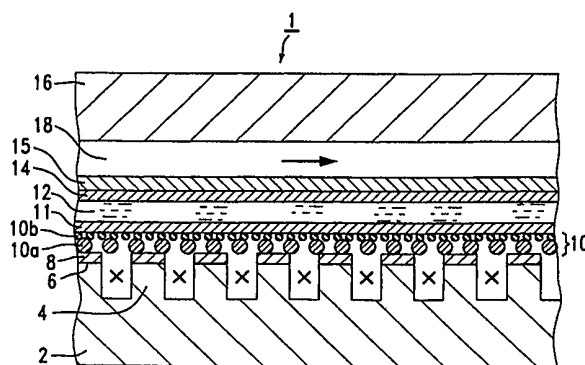


(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 8/02	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10214 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02436 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. August 1999 (05.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 36 352.4 11. August 1998 (11.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOHLFART, Manfred [DE/DE]; Schlaifhausen 11, D-91369 Wiesenthau (DE). THIERFELDER, Wolfgang [DE/DE]; Schreberstrasse 14, D-90411 Nürnberg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE- SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL WITH A NICKEL NETWORK ON THE ANODE SIDE AND HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL STACK HAVING SAID CELL

(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE MIT NICKELNETZ UND HOCHTEMPERATUR- BRENNSTOFF- ZELLENSTAPEL MIT EINER SOLCHEN ZELLE



(57) Abstract

A nickel network (10) is disposed between the bipolar plate (2) and the solid electrolyte (12) on the fuel gas side of the high-temperature fuel cell. According to the invention, in order to prevent contact difficulties with increased service life, the bipolar plate (2) is provided with a metal soldering (8). The nickel network (10) is fixed on said metal soldering (8) in an electrically conductive manner, e.g. by spot welding.

(57) Zusammenfassung

Auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist zwischen der bipolaren Platte (2) und dem Feststoff-Elektrolyten (12) ein Nickelnetz (10) angeordnet. Um Kontaktschwierigkeiten mit zunehmender Betriebsdauer zu vermeiden, ist die bipolare Platte (2) erfindungsgemäß mit einer Nickelschicht (8) versehen. Das Nickelnetz (10) ist auf dieser Nickelschicht (8) elektrisch leitend befestigt, beispielsweise durch Punktschweißen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Nickelnetz und Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit einer solchen Zelle

5

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, bei der zwischen einer bipolaren Platte auf der Brenngasseite und einem Feststoff-Elektrolyten ein Nickelnetz angeordnet ist. Sie bezieht sich weiterhin auf einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, der eine Anzahl solcher Hochtemperatur-Brennstoffzellen enthält.

10

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Wasser die Wassermoleküle durch elektrischen Strom in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zerlegt werden. In einer Brennstoffzelle läuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ab. Durch die elektrochemische Verbindung von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zu Wasser entsteht elektrischer Strom mit hohem Wirkungsgrad. Wenn als Brenngas reiner Wasserstoff (H_2) eingesetzt wird, geschieht dies ohne Emission von Schadstoffen und Kohlendioxid (CO_2). Auch mit einem technischen Brenngas, beispielsweise Erdgas oder Kohlegas, und mit Luft (die zusätzlich mit Sauerstoff (O_2) angereichert sein kann) anstelle von reinem Sauerstoff (O_2) erzeugt eine Brennstoffzelle deutlich weniger Schadstoffe und weniger Kohlendioxid (CO_2) als andere Energieerzeuger, die mit fossilen Energieträgern arbeiten. Die technische Umsetzung des Prinzips der Brennstoffzelle hat zu unterschiedlichen Lösungen, und zwar mit verschiedenartigen Elektrolyten und mit Betriebstemperaturen zwischen 80 °C und 1000 °C, geführt.

20

25

30

In Abhängigkeit von ihrer Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingeteilt, die sich wiederum durch verschiedene technische Ausführungsformen unterscheiden.

35

Bei dem aus einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sich zusammensetzenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel auch „Stack“ genannt) liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach wenigstens eine Verbundleiterplatte eine Schutzschicht, eine Kontaktschicht, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, eine weitere Kontaktschicht, eine weitere Verbundleiterplatte, usw.

Die Elektrolyt-Elektroden-Einheit umfaßt dabei zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten, als Membran ausgeführten Festkörperelektrolyten. Dabei bildet jeweils eine zwischen benachbarten Verbundleiterplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontaktschichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten gehören. Dieser Typ und weitere Brennstoffzellen-Typen sind beispielsweise aus dem „Fuel Cell Handbook“ von A. J. Appleby und F. R. Foulkes, 1989, Seiten 440 bis 454, bekannt.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der eingangs genannten Art, bei der ein Nickelnetz zwischen der anodenseitig gelegenen bipolaren Platte und dem Feststoff-Elektrolyten angeordnet ist, ist als Produkt ausgeführt worden und vielfach in der Literatur beschrieben. Das Nickel kann dabei als Nickelnetzpaket ausgeführt sein, das ein dünneres Kontaktnetz und ein dickeres Tragnetz besitzt.

Bei einer solchen Hochtemperatur-Brennstoffzelle wurde bisher eine direkte Kontaktierung zwischen dem Nickelnetz (oder Nickelnetzpaket) auf der einen Seite und der bipolaren Platte (Interkonnektorplatte) aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ auf der anderen Seite gewählt. Versuche haben nun gezeigt, daß sich auf der Brenngasseite schon nach kurzer Betriebsdauer ein erhöhter Serien-

widerstand einstellt. Dieses besagte Nickelnetz dient auf der Brenngasseite (Anodenseite) der Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Kontaktierung zwischen der bipolaren Platte und dem Feststoff-Elektrolyten. Die Versuche haben nun ergeben, daß
5 bei der direkten Verbindung zwischen dem Nickelnetz und der Interkonnektorplatte schon nach kurzer Zeit eine Zwischenoxidschicht auftritt, die sich im wesentlichen aus Chromoxid zusammensetzt. Da diese Chromoxid-Schicht einen höheren Widerstand als die eingesetzten Metalle besitzt, wird
10 der Anstieg des Serienwiderstands diesem Oxidationsprodukt zugeschrieben. Die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch negativ beeinflußt. Die Bildung des Chromoxids erfolgt bei Sauerstoffpartialdrücken von weniger als 10^{-18} bar. Diese Sauerstoffpartialdrücke sind während des Betriebs der Hochtemperatur-Brennstoffzelle in der Regel immer vorhanden.
15

Genauere Untersuchungen haben folgendes ergeben: Bisher wurde das Nickelnetz mittels Punktschweißens an der bipolaren Platte angepunktet. Die Schweißpunkte und auch die Kontaktpunkte werden während des Betriebs vom Chromoxid sozusagen
20 unterwandert. Es liegt somit eine schlecht leitende Oxidschicht zwischen dem Nickelnetz und der Interkonnektorplatte aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ vor.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der eingangs genannten Art derart zu verbessern, daß der erhöhte Serienwiderstand vermieden und eine hohe Leitfähigkeit auch über längere Zeit sichergestellt ist.

30 Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit mindestens einer solchen Brennstoffzelle anzugeben.

Die Erfindung beruht auf der Überlegung, daß dieses erreicht
35 werden kann, wenn die Bildung der besagten Chromoxid-Schicht zumindest weitgehend vermieden werden kann.

Die erstgenannte Aufgabe wird bei der eingangs genannten Hochtemperatur-Brennstoffzelle erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die bipolare Platte auf der Brenngasseite mit einer Nickelschicht versehen ist, und daß das Nickelnetz auf dieser
5 Nickelschicht elektrisch leitend befestigt ist.

Auch hier kann das Nickelnetz ein Nickelnetzpaket aus einem dünneren Nickel-Kontaktnetz und einem dickeren Nickel-Tragnetz sein.

10

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

15

Bezüglich des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels wird die genannte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Stapel eine Vielzahl übereinander angeordneter Verbundleiterplatten mit dazwischen liegenden Elektrolyten aufweist, wobei jeweils zwei benachbarte Verbundleiterplatten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der vorstehend genannten Art bilden.

20

Durch eine dünne Nickelschicht auf der bipolaren Platte (Interkonnektorplatte) wird eine bessere Anhaftung des Nickelnetzes erreicht. Die beiden Materialien von Nickelnetz und Nickelschicht besitzen ähnliche Zusammensetzungen und zeigen
25 somit eine sehr gute Verbindungsqualität. Beim Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle erfolgt praktisch keine Unterwanderung der Schweiß- und Kontaktpunkte des Netzes mit einer Chromoxid-Schicht. Die anfängliche Leitfähigkeit des Verbunds bipolare Platte-Nickelschicht-Nickelnetz bleibt praktisch
30 innerhalb der gesamten Betriebsdauer erhalten.

35

Die Beschichtung der bipolaren Platte mit einer dünnen Nickelschicht kann nach kostengünstigen Verfahren durchgeführt werden. Der Vorgang kann z.B. durch chemische oder galvanische Abscheidung erfolgen. Die Schichtdicke sollte dabei etwa
20 µm betragen. Und die Brenngasseite der bipolaren Platte sollte im Netzbereich vollflächig mit Nickel bedeckt sein.

Die Kontaktierung des Nickelnetzes mit der bipolaren Platte kann mit herkömmlichen Punktschweißverfahren durchgeführt werden.

5

Eine Untersuchung von Proben mit einer erfindungsgemäß Nickelschicht ergab auch bei der Simulation des „Anfahrens“ von Stack-Versuchen an stehender Luft eine beständige Kontaktverbindung des Nickelnetzes mit dem beschichteten $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3\text{l}$ -Material. Die Verbindung ist metallischer Natur. Die Bildung einer Zwischenschicht aus Chromoxid (Cr_2O_3) war bei den Proben nicht zu erkennen.

Als besonderer Vorteil wird es angesehen, daß die elektrische Leitfähigkeit der Kontakte bipolare Platte-Nickelschicht-Nickelnetz praktisch über die gesamte Betriebsdauer der Hochtemperatur-Brennstoffzelle beibehalten wird.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im folgenden anhand einer Figur näher erläutert. Die Figur stellt einen Ausschnitt aus einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 dar.

Nach der Figur ist eine bipolare Platte 2 (Interkonnektorplatte aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3\text{l}$) mit einer Anzahl vom Betriebsmittelkanälen 4 versehen, die senkrecht zur Papierebene verlaufen. Diese Kanäle 4 werden mit einem Brenngas, wie Wasserstoff, Erdgas oder Methan, beschickt. Der untere Teil der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 stellt die Anodenseite dar. Die Oberfläche 6 der bipolaren Platte 2 ist mit einer dünnen Nickelschicht 8 versehen. Die Dicke d dieser Nickelschicht 8 beträgt etwa 20 μm . Auf der Nickelschicht 8 ist ein Nickelnetz 10 durch Punktschweißen elektrisch leitend befestigt. Das Nickelnetz 10 ist hier ein Nickelnetzpaket, bestehend aus einem groben, dickeren Nickel-Tragnetz 10a und einem feinen, dünneren Nickel-Kontaktnetz 10b. An dieses Nickelnetz 10 grenzt über eine dünne Anode 11 ein Feststoff-Elektrolyt 12 an. Dieser Elektrolyt 12 wird nach oben von der Kathode 14

begrenzt. An die Kathode 14 schließt sich über eine Kontakt-
schicht eine weitere bipolare Platte 16 mit einer Anzahl von
Betriebsmittel-Kanälen 18, von denen nur einer gezeigt ist,
an. Die Betriebsmittel-Kanäle 18 verlaufen parallel zur Pa-
5 pierebene. Sie führen im Betrieb Sauerstoff oder Luft.

Die Einheit bestehend aus Kathode 14, Festkörper-Elektrolyt
12 und Anode 11 wird als Elektrolyt-Elektronen-Einheit (MEA)
bezeichnet.

10

Die in der Figur gezeigte Nickelschicht 8 verhindert die Bil-
dung einer Chromoxid-Schicht zwischen der bipolaren Platte 2
und dem Nickelnetz 10 und sorgt damit für eine gleichbleibend
gute elektrische Leitfähigkeit der Kontakte. Die Brennstoff-
15 zelle besitzt also einen geringen Serienwiderstand, der sich
im Laufe der Betriebsdauer nicht erhöht.

Mehrere solcher Brennstoffzellen können zu einem "Stack" oder
Brennstoffzellen-Stapel zusammengefaßt werden.

20

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle, bei der zwischen einer bipolaren Platte (2) auf der Brenngasseite und einem Feststoff-Elektrolyten (12) ein Nickelnetz (10) angeordnet ist,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die bipolare Platte (2) auf der Brenngasseite mit einer Nickelschicht (8) versehen ist, und daß das Nickelnetz (10) auf dieser Nickelschicht (8) elektrisch leitend befestigt ist.

10

2. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Nickelnetz (10) auf der Nickelschicht (8) angeschweißt ist, bevorzugt mittels eines Punktschweißverfahrens.

15

3. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Nickelschicht (8) chemisch oder galvanisch auf der bipolaren Platte (2) aufgetragen ist.

20

4. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Dicke (d) der Nickelschicht (8) etwa 20 µm beträgt.

25

5. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Brenngas Wasserstoff vorgesehen ist.

30

6. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die bipolare Platte (2) aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ besteht.

35

7. Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, der eine Vielzahl übereinander angeordneter Verbundleiterplatten (2, 16) mit

dazwischen liegendem Elektrolyten (12) aufweist, wobei jeweils zwei benachbarte Verbundleiterplatten (2, 16) eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bilden.

1/1

