



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 009 993 T2** 2008.02.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 486 577 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 009 993.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 012 278.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.05.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.02.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C22C 19/03** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 8/12** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**200300869**      **12.06.2003**      **DK**

(73) Patentinhaber:

**Topsoe Fuel Cell A/S, Kongens Lyngby, DK**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR**

(72) Erfinder:

**Hyldtoft, Jens Henrik, 4050 Skibby, DK; Clausen,  
Bjerne Steffen, 2950 Vedbaek, DK; Besenbacher,  
Flemming, 8210 Aarhus, DK; Vang, Ronnie, 8000  
Aarhus C, DK; Norskov, Jens Kehlet, 2840 Holte,  
DK; Olsen, Christian Gert Lundtorp, 2750  
Ballerup, DK; Vestergaard, Ebbe Kruse, NE  
Seattle, WA 98105, US**

(54) Bezeichnung: **Brennstoffzelle und Anode**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

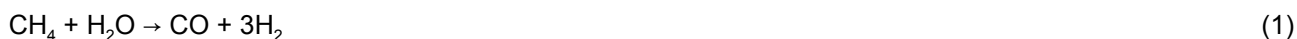
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

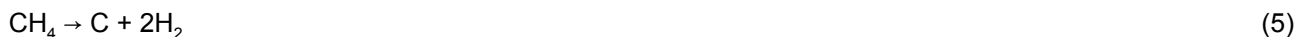
**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, insbesondere eine Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) oder eine Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC), in welcher eine Reformierung von Kohlenwasserstoffen in der Anodenkammer oder in der Anode selbst abläuft. Insbesondere betrifft sie die Verwendung einer Anode, die mit Gold oder Silber aktiviertes Nickel umfasst, wodurch sie widerstandsfähiger gegen die Abscheidung von Kohlenstoff gemacht wird.

**[0002]** Eine SOFC umfasst einen Sauerstoffionen leitenden Elektrolyt, eine Kathode, an welcher Sauerstoff reduziert wird, und eine Anode, an welcher Wasserstoff oxidiert wird. Die Gesamtreaktion in einer SOFC ist, dass Wasserstoff und Sauerstoff elektrochemisch unter Bildung von Elektrizität, Wärme und Wasser reagieren.

**[0003]** Die Anode hat auch eine hohe katalytische Aktivität für das Dampfreformieren von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Das Dampfreformieren kann durch die Reaktion eines Brennstoffs, wie Naturgas, mit Dampf beschrieben werden, und die ablaufenden Reaktionen können durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:



**[0004]** Das zu der Brennstoffzelle zugeführte Brennstoffgas enthält hauptsächlich Dampf, was es möglich macht, dass das Dampfreformierungsverfahren entsprechend den vorstehenden Gleichungen an der Anodenoberfläche abläuft. Der hergestellte Wasserstoff reagiert dann in der elektrochemischen Reaktion. Zusätzlich zu den vorstehend genannten Reformierungsreaktionen können bestimmte kohlenstoffbildende Reaktionen wie folgt ablaufen:



Der dadurch gebildete Kohlenstoff ist in mehrerer Hinsicht schädlich. Er setzt die Aktivität der Anode durch Blockieren ihrer aktiven Stellen herab. Die Kohlenstoffbildung kann ferner ein Abblättern und eine Pulverisierung der Anode hervorrufen, was zu einem Zusammenbruch der Brennstoffzelle führt und somit die gesamte Anordnung unterbricht.

**[0005]** Ob eine Kohlenstoffbildung abläuft, wird durch die Natur des Einsatzmaterials, die Verfahrensbedingungen und die Natur der Anode der Brennstoffzelle bestimmt. Unter wichtigen Verfahrensbedingungen können die Temperatur, der Druck und das Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff genannt werden.

**[0006]** Da die Temperatur und der Druck normalerweise entweder aufgrund elektrochemischer Überlegungen oder mechanischer Überlegungen bestimmt werden, kann das Risiko einer Kohlenstoffbildung nur verringert werden, indem das Einsatzmaterial geändert, das Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff erhöht oder indem eine Anode verwendet wird, die sich gegenüber Kohlenstoff toleranter verhält.

**[0007]** Es ist bekannt, die Kohlenstoffbildung durch Erhöhen des Verhältnisses von Dampf zu Kohlenwasserstoff in dem Prozessgas oder durch Verringern des Molekulargewichts des Einsatzmaterials zu verringern. Ein erhöhtes Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff ist jedoch nicht optimal, da der Dampfzusatz die Spannung der Brennstoffzelle und dadurch die Leistungsabgabe verringert. Weiterhin bedeutet der Zusatz von Dampf zu dem Einsatzmaterial zusätzliche Kosten für die Verdampfung und die Zirkulation, was die Wirtschaftlichkeit des Brennstoffzellenverfahrens vermindert.

**[0008]** Proctor I.A. et al., "Development of anodes for direct electrocatalytic Oxidation of methane in solid Oxide fuel cells", in Ionics, Bd. 9, Nr. 3-4, Seiten 242-247, Finnerty C.M. et al., "Internat reforming and electrochemical performance studies of doped nickel/zirconia anodes in SOFCs running on methane" in Electrochemical Society Proceedings, Bd. 99, Seiten 583-592 und EP-A-0 884 274 beschreiben den Betrieb von mit Gold do-

tierten Nickel/Zirconiumoxid-Anoden im Hochtemperaturbetrieb von Festoxid-Brennstoffzellen.

**[0009]** Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, um die Ablagerung von Kohlenstoff zu überwinden, ohne dass das optimale Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff beeinträchtigt wird, wie eine Zugabe von  $H_2S$ , von Alkaliverbindungen und anderen Metallen, zu Nickel. Kombinationen von Nickel und Silber oder Gold sind zur Verwendung als Pellet-Katalysatoren bekannt und in der US-Patentschrift Nr. 5,997,835 beschrieben, die hierin durch Bezug eingeschlossen ist. Keines dieser Verfahren bezieht sich jedoch auf Anodenmaterialien.

**[0010]** Daher ist es die Hauptaufgabe dieser Erfindung, für ein vorgegebenes Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial eine Kohlenstoffbildung an der Anode in SOFC- oder MCFC-Brennstoffzellen durch Anwenden einer Elektrode, die bei einem niedrigeren Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff arbeiten kann, zu verringern oder zu verhindern.

**[0011]** Wir haben nun festgestellt, dass die Zugabe von kleinen Mengen von Gold oder Silber zu der Nickel enthaltenden Anode eine Anode mit unterdrückter Kohlenstoffablagerung während des Dampfreformierens von Kohlenwasserstoffen ergibt. Obwohl Gold und Silber die katalytische Aktivität erniedrigen, hat die Anode noch eine ausreichende Aktivität für das Dampfreformieren.

**[0012]** Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Unterdrücken der Bildung von festem Kohlenstoff in einer Brennstoffzelle, umfassend das Inberührungbringen eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials mit einer aktivierten, Nickel enthaltenden Anode, wobei der Aktivator Gold oder Silber in einer Menge von 0,001 bis 30 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht von Nickel in der Anode, enthält.

**[0013]** Die Erfindung betrifft ferner eine Anode zur Verwendung in dem vorstehenden Verfahren.

**[0014]** Ein verringertes Risiko der Kohlenstoffbildung in der Anode einer Brennstoffzelle unter Verwendung eines Kohlenwasserstoff enthaltenden Einsatzmaterials wird erreicht durch Anwenden einer Anode, in welcher das Risiko der Kohlenstoffbildung auf den Ni-Kristallen in der Anode durch die Zugabe kleiner Mengen von Gold oder Silber zu der Nickel enthaltenden Anode minimiert wird. Die Brennstoffzelle sollte bevorzugt eine SOFC oder eine MCFC sein.

**[0015]** In der Erfindung wird gezeigt, dass das Risiko der Kohlenstoffbildung auf einer SOFC-Anode durch Zugabe kleiner Mengen von Au oder Ag zu der Anode verringert wird. Eine verringerte Kohlenstoffbildung wird bei Zugabe von Au oder Ag zu der Anode festgestellt. Die Anode kann dadurch ein niedrigeres Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff bei einer konstanten Temperatur ohne Kohlenstoffablagerung tolerieren im Vergleich zu einer Anode ohne Zugabe von Ag oder Au. Die verringerte Kohlenstoffbildung kann auch darin gesehen werden, dass die Anode mit der Zugabe von Au oder Ag eine höhere maximale Temperatur bei einem konstanten Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff tolerieren kann als eine Anode ohne Zugabe von Ag oder Au. Die Menge von Gold oder Silber sollte zwischen 0,001 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge von Nickel in der Anode, betragen. Die Menge von in die Anode inkorporiertem Gold oder Silber hängt von der Nickeloberfläche ab.

**[0016]** Die Gold oder Silber enthaltende Nickelanode kann aus einer in üblicher Weise hergestellten Nickel enthaltenden Anode nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren ist die Imprägnierung der Anode mit Lösungen, die ein lösliches Gold- oder Silbersalz enthalten. Geeignete Salze umfassen Chloride, Nitrate, Carbonate, Acetate oder Oxalate. Ein anderes Verfahren ist die chemische Dampfabscheidung (CVD) eines flüchtigen Gold- oder Silbervorläufers. Geeignete Vorläuferverbindungen umfassen Dimethyl( $\beta$ -diketonato)-gold(III)-Komplexe für Gold und Silber(I)( $\beta$ -diketonato)-Komplexe für Silber. Ein noch anderes Verfahren umfasst die physikalische Dampfabscheidung (PVD) von Gold- oder Silbermetall.

**[0017]** Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen weiter beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0018]** Eine Nickel enthaltende Elektrode wurde mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat, entsprechend 0,2 % Ag auf der Anode, imprägniert. Vor der Imprägnierung wurde die Anode mit Wasserstoff reduziert. Die Raten der Kohlenstoffablagerung auf der Ni-Anode wurden gravimetrisch für verschiedene Temperaturwerte zwischen 300°C bis 600°C gemessen. Die Temperatur wurde um 0,5°C/min erhöht. Eine übliche experimentelle Anordnung, die ein erwärmtes Reaktorrohr enthielt, das mit einer in-line-Mikrowaage verbunden war, wurde für die Messung verwendet. Ein Stück des Anodenmaterials (0,1 g) wurde auf den von einem Arm der Mi-

krowaage hängenden Korb aufgebracht. Die gesamte Fließgeschwindigkeit und die Konzentration des über die Anode geführten Stroms des Einsatzmaterials sind nachstehend angegeben:

Gesamtließgeschwindigkeit	=	7,8 NI/h
Strom des Einsatzmaterials:		
Butan	=	1,5 Vol.-%
Dampf	=	1,0 Vol.-%
Wasserstoff	=	3,5 Vol.-%
Helium	=	94,0 Vol.-%.

**[0019]** Die Rate der Kohlenstoffbildung bei den vorstehenden Bedingungen ist in [Fig. 1](#) wiedergegeben, welche die Menge von Kohlenstoff (g Kohlenstoff/g Anodenmaterial  $\times$  100) zeigt, die auf dem unter diesem Beispiel hergestellten Anodenmaterial abgelagert war im Vergleich zu einem Anodenmaterial ohne Silber.

**[0020]** Wie aus der Figur ersichtlich ist, ergibt das mit Silber gemäß der Erfindung dotierte Anodenmaterial eine stark verbesserte Beständigkeit gegen Kohlenstoffbildung während des Dampfreformierens.

#### Beispiel 2

**[0021]** Eine Nickel enthaltende Elektrode in einer SOFC wurde mit 0,2 % Silber wie in Beispiel 1 imprägniert, und die Raten der Kohlenstoffablagerung wurden in der gleichen Anordnung und mit dem gleichen Strom des Einsatzmaterials wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Rate der Kohlenstoffbildung ist in [Fig. 2](#) angegeben, welche die Menge von Kohlenstoff (g Kohlenstoff/g Anodenmaterial  $\times$  100), die auf dem unter diesem Beispiel hergestellten SOFC-Material abgelagert ist, im Vergleich mit einem SOFC-Material ohne Silber zeigt.

**[0022]** Wie aus der Figur ersichtlich ist, ergibt das mit Silber gemäß der Erfindung dotierte SOFC-Material eine stark verbesserte Beständigkeit gegen Kohlenstoffbildung während des Dampfreformierens.

#### Beispiel 3

**[0023]** Auf die Nickel enthaltende Anode in einer SOFC wurden 10 nm Silber (0,008 % Ag) bzw. Gold (0,014 % Au) durch Argonionen-Sputtern abgeschieden, und die Raten der Kohlenstoffablagerung wurden in der gleichen Anordnung und mit dem gleichen Strom des Einsatzmaterials wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Rate der Kohlenstoffbildung ist in [Fig. 3](#) angegeben, welche die Menge von Kohlenstoff (g Kohlenstoff/g Anodenmaterial  $\times$  100), abgelagert auf dem SOFC-Material auf dem unter diesem Beispiel hergestellten SOFC-Material, im Vergleich zu einem SOFC-Material ohne Silber oder Gold zeigt.

**[0024]** Wie aus der [Fig. 3](#) ersichtlich ist, ergibt das mit Silber oder Gold gemäß der vorliegenden Erfindung dotierte SOFC-Material eine stark verbesserte Beständigkeit gegen Kohlenstoffbildung während des Dampfreformierens.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Unterdrücken der Bildung von festem Kohlenstoff während einer elektrochemischen Reaktion in einer Festoxid-Brennstoffzelle oder einer Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle, umfassend das Inberührungbringen eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials mit einer Nickel enthaltenden Anode, die bei einem niedrigeren Verhältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff arbeitet und mit Silber aktiviert ist, wobei das Silber auf der Nickel enthaltenden Anode in einer Menge von 0,001 bis 30 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht des Nickels in der Anode, abgeschieden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Silber auf der Nickel enthaltenden Anode durch Imprägnierung abgeschieden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Silber auf der Nickel enthaltenden Anode durch chemische Dampfabscheidung abgeschieden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Silber auf der Nickel enthaltenden Anode durch physikalische Dampfabscheidung abgeschieden ist.

5. Anode zur Verwendung in dem Verfahren nach Anspruch 1, worin die Anode bei einem niedrigeren Ver-

hältnis von Dampf zu Kohlenwasserstoff arbeitet und eine Nickel enthaltende Anode, aktiviert mit Silber, ist, wobei das Silber auf der Nickel enthaltenden Anode in einer Menge von 0,001 bis 30 Gew.-%, berechnet auf die Menge von Nickel in der Anode, abgeschieden ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

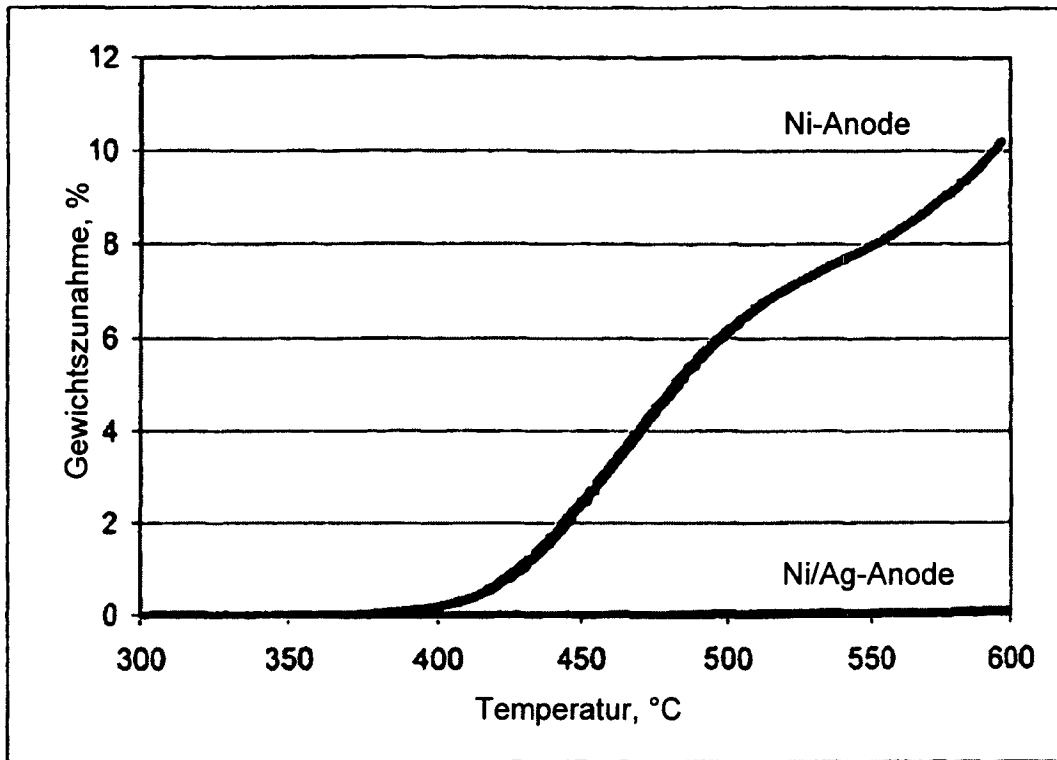


FIG. 2

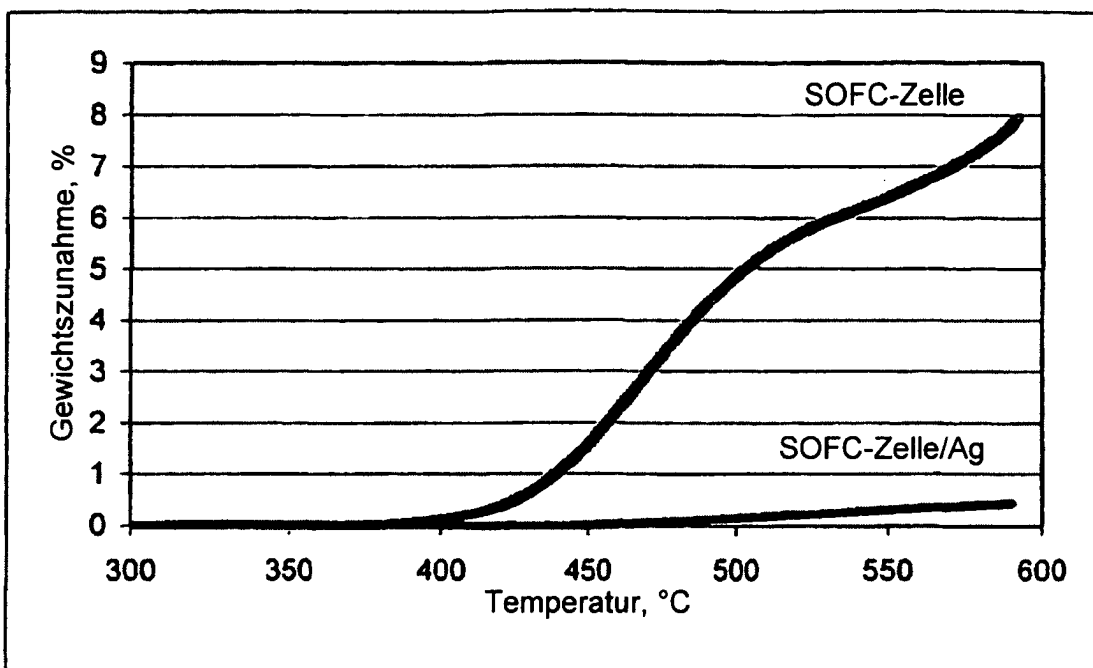


FIG. 3

