

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234427**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422412**

(22) Data zgłoszenia: **31.07.2017**

(51) Int.Cl.

H01M 8/2432 (2016.01)

H01M 8/2475 (2016.01)

(54)

Stos wysokotemperaturowy ogniw paliwowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.02.2019 BUP 04/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

GRZEGORZ BRUS, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Małgorzata Geissler

PL 234427 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wysokotemperaturowy stos ogniw paliwowych. Niniejszy wynalazek dotyczy dziedziny ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem, zwykle nazywanych ogniwami paliwowymi typu SOFC (z ang. *Solid Oxide Fuel Cell*). Ogniwa takie służą do generacji energii elektrycznej przy wykorzystaniu wodoru, metanu, biogazu bądź gazu ziemnego. Proponowane rozwiązanie patentowe dotyczy konstrukcji stosu ogniw paliwowych. Proponowany stos zaprojektowany jest w ten sposób, aby był łatwy w produkcji i łatwy do uszczelniania.

Typowe ogniwo paliwowe typu SOFC składa się z dwóch elektrod, anody i katody, oddzielonych przewodzącym jony tlenu stało-tlenkowym elektrolitem. Typowym elektrolitem jest tlenek cyrkonu domieszkowany tlenkiem itru. Od elektrolitu wymagane jest przewodnictwo jonowe rzędu $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, które można otrzymać w podwyższonych temperaturach 600°C – 1000°C . To właśnie podwyższona temperatura pracy wraz z przewodzącym jony tlenu elektrolitem pozwalają, aby na anodzie zachodziła konwersja nie tylko wodoru, ale szerokiej gamy paliw opartych na węglowodorach. Jest to główna zaleta ogniw paliwowych typu SOFC. Najczęściej używanym materiałem anodowym jest cermet Ni/YSZ. Typowy materiał katodowy to tlenki o strukturze perowskitu $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-y}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Elektrody ogniwa paliwowego ze stało-tlenkowym elektrolitem cechują się bardzo skomplikowaną morfologią mikrostruktury. Własności mikrostrukturalne elektrod determinują charakterystyki prądowo napięciowe ogniwa. Pojedyncze ogniwo jest w stanie wytworzyć napięcie rzędu 1 V, dlatego też ogniwa łączy się w stosy. W stosie ogniw paliwowych pomiędzy ogniwami, przepuszczane są na zmianę utleniacz, najczęściej powietrze, oraz paliwo, wodór lub gaz ziemny. Powoduje to bardzo duże trudności w rozprowadzeniu gazów oraz uszczelnianiu takiego układu.

Z publikacji WO03058744A2 pod tytułem: Układ elektroda dodatnia–elektrolit–elektroda ujemna PEN dla ogniwa paliwowego ze stałym tlenkiem SOFC oraz stos ogniwa paliwowego ze stałym tlenkiem SOFC, znana jest konstrukcja stałotlenkowego ogniwa paliwowego w formie płaskiego ogniwa paliwowego, które w stosie ma na zmianę obramowany kanał paliwowy lub katodowy. Takie rozwiązanie sprawia, iż paliwo lub utleniacz dociera zarówno na stronę katodową jak i anodową otworem zależnie od umieszczenia krawędzi. Ogniwo ma kolektor prądu w formie wypustek. Całość konstrukcji otoczona jest uszczelką, która zapobiega wydostawaniu się gazów na zewnątrz stosu.

Znana jest też konstrukcja przedstawiona w opisie patentowym US 2013/0065153 A1 pod tytułem: Płasko-cylindryczny stos stałotlenkowych ogniw paliwowych typu SOFC. Zakłada ona łączenie wielokrotnych ogniw powstałych poprzez wykonanie w suporcie anodowym cylindrycznych kanałów paliwowych w stos. Suport anodowy otoczony jest z trzech stron elektrolitem, a jedna ścianka styka się z kolektorem prądu. Katoda naniesiona jest na elektrolit po przeciwnej stronie do kolektora prądu. Ogniwa łączone są elektrycznie za pomocą układu kolektorów umieszczonych pomiędzy katodą jednego z ogniw a anodą kolejnego. Kolektor składa się z łącznika oraz membrany, która pozwala na przepływ powietrza dostarczanego do katody, jak również przepływ ładunku wzdłuż stosu.

W polskim opisie patentowym PL 218785 pod tytułem: Bateria ogniw paliwowych, przedstawiono rozwiązanie, w którym w płaskim suporcie anodowym wytworzone zostały kanały paliwowe. Anoda pokryta jest warstwą elektrolitu, na którym osadzona jest katoda wraz z kolektorem prądu w postaci siatki katodowej. Każde z ogniw jest wyposażone w otwory wyjściowo-wejściowe kanałów rozprowadzających, przez które dodatkowo poprowadzone są śruby ściągające zapewniające szczelność stosu.

W polskim opisie patentowym PL 220309 pod tytułem: Bateria ogniw paliwowych, przedstawiono rozwiązanie, w którym zastosowano dwustronny centralny kolektor prądu, wykonany z tego samego materiału co warstwa anodowa. Po jednej stronie kolektora wykonane są kanały anodowe, a po przeciwnej kanały operacyjne. Kanały oddzielone są metalową strukturą przewodzącą. Ogniwa oddzielone są od siebie za pomocą elastycznych separatorów ściągniętych za pomocą prętów ściągających.

Celem niniejszego wynalazku jest konstrukcja prosta technologicznie, tania i trwała w eksploatacji. Ogniwa powinny łatwo łączyć się w klastry, a te budować tak, aby dowolnie decydować o wielkości systemu. Projekt stosu powinien też brać pod uwagę sposób połączeń ogniw w obwód elektryczny, powinien zapewniać stabilność mechaniczną oraz wytrzymałość w wysokich temperaturach.

Według wynalazku stos wysokotemperaturowy ogniw paliwowych, zasilany strumieniami paliwa i utleniacza, składa się z ogniw mających elektrody, anody i katody oddzielone stałotlenkowym elektrolitem przewodzącym jony tlenu. Istotą rozwiązania jest to, że ma on kanał paliwowy i kanał utleniacza biegnące wzdłuż stosu. Każdy kanał o kształcie zbliżonym do półcylindra utworzony jest przez zewnętrzną osłonę, elektrolit ceramiczny w postaci sztywnej płaskiej płytki rozdzielającej kanały oraz przez

czołowe pokrywy. Pokrywy te wyposażone są w rurowy wlot i wylot, odpowiednio, wlot i wylot paliwowy z kanału paliwowego a wlot i wylot utleniacza z kanału utleniacza. Osłony kanałów i boczne krawędzie płytki elektrolitu ceramicznego są ze sobą szczelnie połączone. Na powierzchni elektrolitu ceramicznego, od strony kanału paliwowego, naniesione są anody w postaci cienkich warstw. Od strony kanału utleniacza na powierzchni elektrolitu ceramicznego, naniesione są katody również w postaci cienkich warstw. Poszczególne anody odpowiadają kształtem i usytuowaniem katodom naniesionym po przeciwnych stronach płytki elektrolitu ceramicznego. Anody i katody mogą być połączone szeregowo na przemienne lub mogą być połączone równolegle przewodami elektrycznymi. Przewody wyprowadzone są na zewnątrz stosu ogniów, odpowiednio, w znany sposób do szyny anodowej i szyny katodowej.

Korzystnym jest to, że elektrolit ceramiczny stanowi element nośny stosu ogniów.

Korzystnym jest to, że elektrolit ceramiczny stanowi wspólny element obydwu kanałów.

Korzystnym jest też to, że elektrolit ceramiczny wykonany jest z tlenku metalu w stanie stałym i ma grubość wynoszącą co najmniej 100 mikrometrów.

Korzystnym jest też to, że połączenia pomiędzy elektrodami wykonane są częściowo na zewnątrz kanału paliwowego i kanału utleniacza poprowadzone przez szczelne przejścia w osłonach.

Proponowany typ stosu jest łatwy w produkcji oraz łatwy do uszczelniania. Jest to osiągnięte dzięki prostocie konstrukcji. Jak przedstawiono w opisie istoty rozwiązania stos składa się z dwóch półek cylindra przegrodzonych przewodzącym jony tlenu elektrolitem ceramicznym. Elektrolit zapewnia odseparowanie paliwa i utleniacza, jest również izolatorem elektrycznym. Po jednej stronie elektrolity nanoszone są niezależne anody tworząc kanał paliwowy. Po drugiej stronie elektrolitu nanoszone są katody tak, aby kształtem i usytuowaniem odpowiadały kształtom i usytuowaniu anod. Ogniwo jest pojedyncza para anoda-katoda odgródzona elektrolitem. Natomiast pojedyncze ogniwa połączone ze sobą w jednym cylindrze tworzą stos. Stosy mogą być łączone w klastry. Dzięki rozmieszczeniu anod w formie osobnych cienkich warstw są one łatwe w produkcji. Produkcja anod o dużej powierzchni jest bardzo trudna. Różnice w rozszerzalności cieplnej katalizatora, metalu, oraz przewodnika jonowego, ceramiki, a także odparowanie wypełniacza, sprawiają, iż anody pękają podczas spiekania.

Łatwe w produkcji ogniwa paliwowe mogą przynieść rewolucję w zasilaniu gospodarstw domowych. Jest to energia bardzo czysta. Jedynymi spalinami w przypadku zasilania ogniwa gazem ziemnym są dwutlenek węgla oraz para wodna. Ogniwo spełnia również funkcje grzewcze. Instalacja o mocy 1 kW_e energii elektrycznej, produkuje równolegle 700 W energii cieplnej, która może zostać zużyta do ogrzewania wody a także domu. W przeciwieństwie do klasycznej elektrowni, ogniwo paliwowe jest w stanie reagować w sposób dynamiczny na zapotrzebowanie w energię. Oznacza to, że ogniwo może wytwarzać energię elektryczną dokładnie o czasie w ilości jaka jest potrzebna. Może stanowić część systemu wraz z panelami słonecznymi lub gruntowym wymiennikiem ciepła. W dużej skali ogniwa paliwowe mogą być wykorzystane jako wsparcie dla elektrowni węglowych.

Reasumując korzystnymi skutkami zastosowania wynalazku jest łatwość konstrukcji i uszczelniania, możliwość doboru mikrostruktury elektrod zależnie od lokalizacji w stosie, a ze względu na dezintegrację elektrod, wynalazek posiada lepszą wytrzymałość na gradienty temperatury wzdłuż ogniwa i stosu.

Wysokotemperaturowy stos ogniów paliwowych, według wynalazku wyjaśniony jest na przykładowym wykonaniu pokazanym na rysunku.

Poszczególne figury przedstawiają:

fig. 1 – widok wnętrza stosu,

fig. 2 – widok stosu z boku, z widocznymi wlotami i wylotami oraz przewodami elektrycznymi,

fig. 3 – widok kanału paliwowego z pokazanym szeregowym połączeniem elektrod,

fig. 4 – widok kanału utleniacza z pokazanym równoległym połączeniem elektrod,

fig. 5 – widok fragmentu klastra utworzonego przez stosy ogniów wykonanych według wynalazku.

Stos ogniów paliwowych w cylindrze ma utworzony kanał paliwowy (1) i kanał utleniacza (2). Każdy w kształcie zbliżonym do półcylindra utworzonego przez zewnętrzną osłonę (6), elektrolit ceramiczny (3) w postaci sztywnej płaskiej płytki rozdzielającej kanały oraz przez pokrywy czołowe (7) wyposażone w rurowy wlot i wylot, odpowiednio, wlot i wylot paliwowy (8) z kanału paliwowego (1) a wlot i wylot utleniacza (9) z kanału utleniacza (2). Płytkę elektrolitu ceramicznego (3) stanowi element nośny stosu ogniów. Elektrody w postaci cienkich warstw naniesione są po obu stronach płytki elektrolitu ceramicznego (3). Od strony kanału paliwowego (1) naniesiony jest ciąg anod (4) a od strony kanału utleniacza (2) ciąg katod (5). Kształty i usytuowanie katod odpowiada położonym po przeciwnych stronach anodom.

Elektrody połączone są między sobą przewodami elektrycznymi (10) i mają wyprowadzenia na zewnątrz stosu ogniów, odpowiednio, do szyny anodowej (-) i szyny katodowej (+).

Połączenia pomiędzy elektrodami, pokazane schematycznie na fig. 2, 3 i 4, wykonane są częściowo na zewnątrz kanałów, odpowiednio, kanału paliwowego i kanału utleniacza i poprowadzone przez szczelne przejścia w osłonach (6).

Na fig. 5 pokazano przykładowy fragment klastra utworzonego przez stosy ogniów wykonane według wynalazku.

Stosy ogniów paliwowych, wykonane według wynalazku, łączy się w klastry.

W przykładowym rozwiązaniu zastosowano elektrolit ceramiczny (3) wykonany z tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru w stanie stałym. Elektrolit ten ma grubość wynoszącą 500 mikrometrów. Anody wykonano ze spieku niklu i tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru. Katody stanowi perowskit $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Do nałożenia warstw elektrod wykorzystano technikę druku 3D. W przykładzie, jako materiał, wykorzystano tlenek cyrkonu. Osłony kanałów, czołowe pokrywy oraz rurowe wloty i wyloty wykonane są z jednego kawałka materiału ceramicznego. Wykorzystano do tego technikę obróbki skrawaniem. Kolektory prądu mają formę siatek platynowych spieczonych razem z elektrodami i połączonych szeregowo za pomocą przewodów elektrycznych. Styk elektrolitu z obudową uszczelniono wysokotemperaturowym klejem ceramicznym na bazie tlenku cyrkonu.

Stos ogniów jest spiekany i testowany elektrochemicznie. W celu sprawdzenia jakości wydruku, elektrody analizowane są za pomocą tomografii elektronowej.

Wykaz oznaczeń na rysunkach

1. kanał paliwowy
2. kanał utleniacza
3. elektrolit ceramiczny
4. anoda
5. katoda
6. osłona zewnętrzna
7. pokrywa czołowa
8. wlot, wylot paliwowy kanału paliwowego (z anod)
9. wlot, wylot utleniacza kanału utleniacza (z katod)
10. połączenia elektryczne (przewody)

Zastrzeżenia patentowe

1. Stos wysokotemperaturowy ogniów paliwowych, zasilanych strumieniami paliwa i utleniacza, w którym każde ogniwo składa się z elektrod, anody i katody oddzielonych stałotlenkowym elektrolitem przewodzącym jony tlenu, **znamienny tym**, że ma kanał paliwowy (1) i kanał utleniacza (2), każdy w kształcie zbliżonym do półcyindra utworzonego przez zewnętrzną osłonę (6), elektrolit ceramiczny (3) w postaci sztywnej płaskiej płytki oraz przez czołowe pokrywy (7) wyposażone w rurowy wlot i wylot, odpowiednio, wlot i wylot paliwowy (8) z kanału paliwowego (1), a wlot i wylot utleniacza (9) z kanału utleniacza (2), przy czym anody (4) w postaci cienkich warstw naniesione są na powierzchni elektrolitu ceramicznego (3) od strony kanału paliwowego (1), a katody (5), odpowiadające anodom (4) kształtem i usytuowaniem na elektrolicie ceramicznym (3), umieszczone są na powierzchni elektrolitu ceramicznego (3) od strony kanału utleniacza (2), ponadto elektrody połączone są szeregowo naprzemiennie lub równolegle przewodami elektrycznymi (10) wyprowadzonymi na zewnątrz stosu ogniów, odpowiednio, do szyny anodowej (-) i szyny katodowej (+).
2. Stos ogniów paliwowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit ceramiczny (3) stanowi element nośny stosu ogniów.
3. Stos ogniów paliwowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płytka elektrolitu ceramicznego (3) stanowi wspólny element obydwu kanałów.
4. Stos ogniów paliwowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit ceramiczny (3) wykonany jest z tlenku metalu w stanie stałym i ma grubość wynoszącą co najmniej 100 mikrometrów.

5. Stos ogniw paliwowych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że połączenia pomiędzy elektrodami wykonane są częściowo na zewnątrz kanału paliwowego i kanału utleniacza poprowadzone przez szczelne przejścia w osłonach.

Rysunki

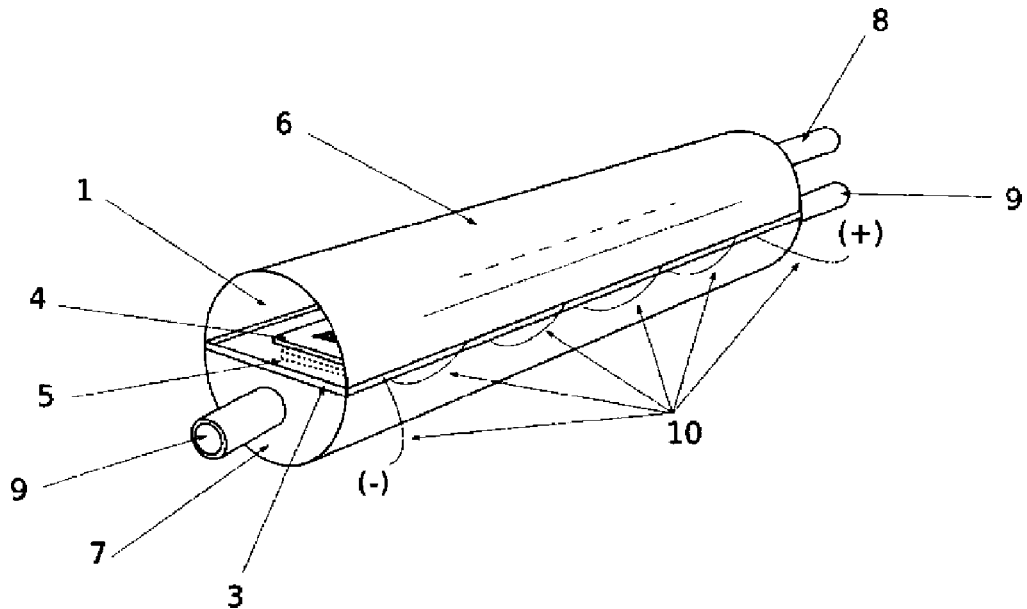


Fig. 1

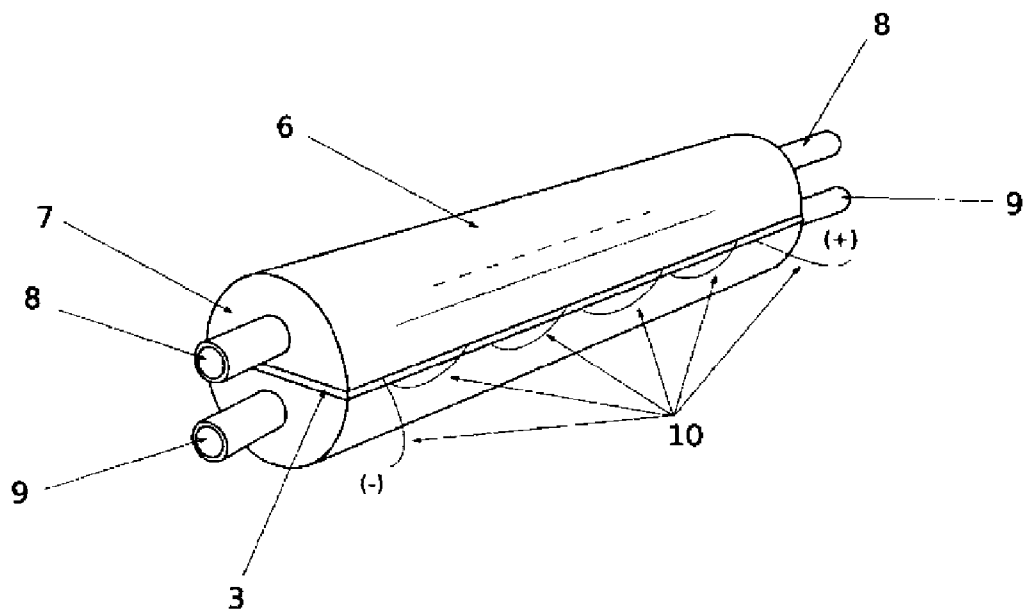


Fig. 2

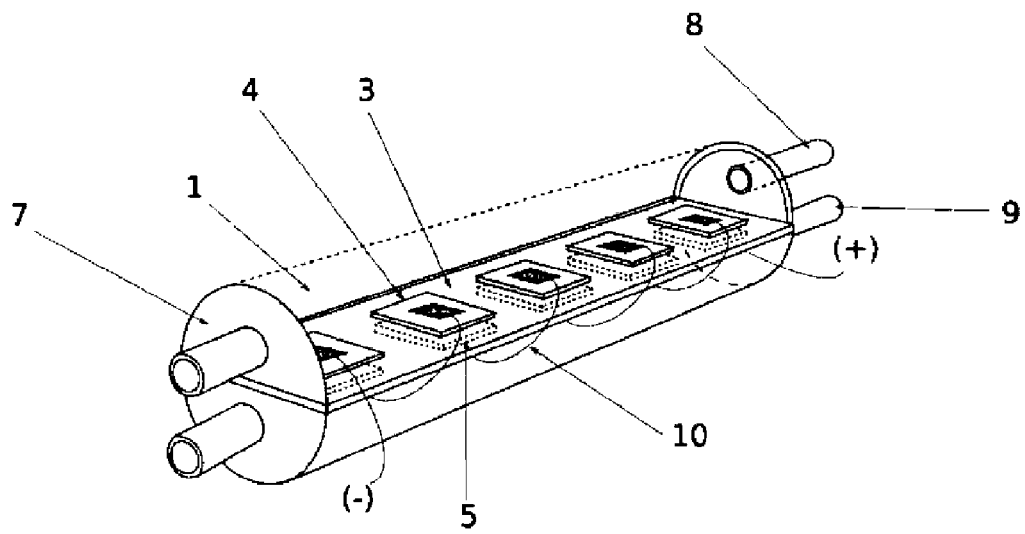


Fig. 3

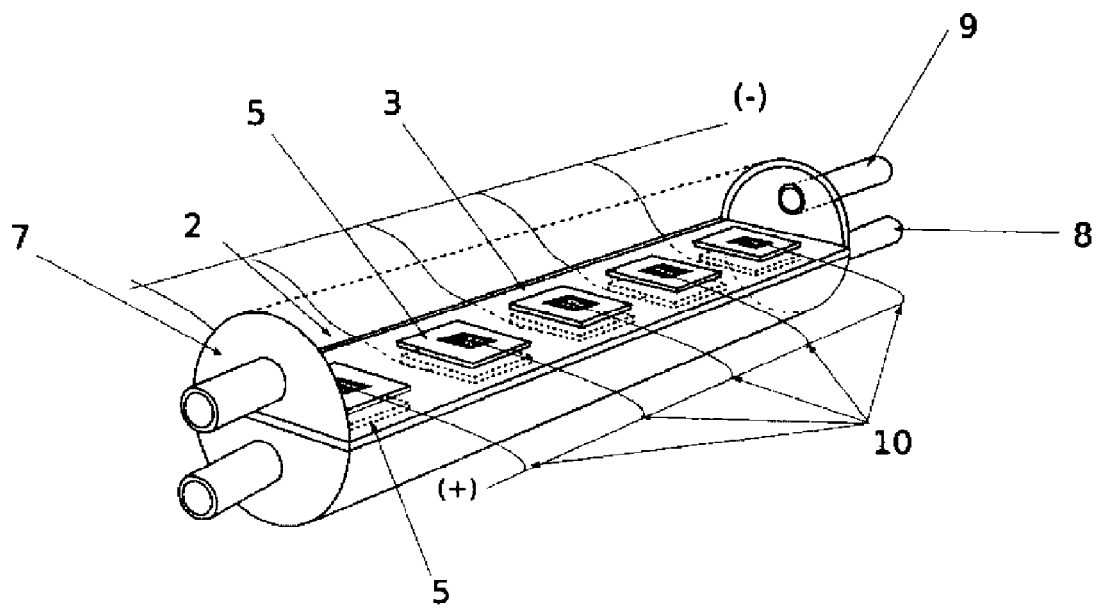


Fig. 4

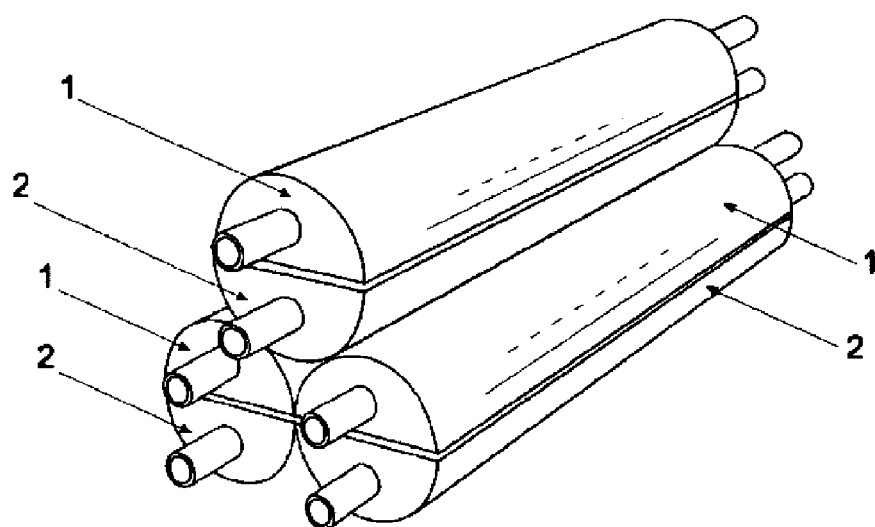


Fig. 5