

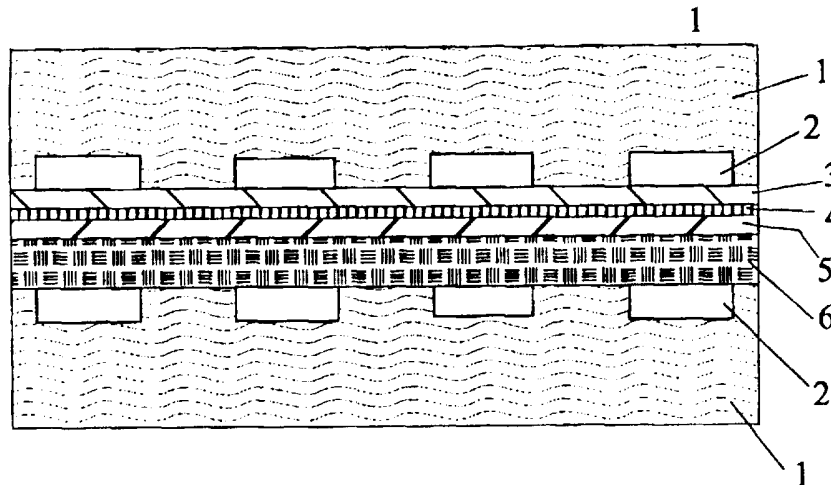


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : H01M</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23007 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Juni 1997 (26.06.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02424 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. December 1996 (13.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 47 700.6 20. December 1995 (20.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAOUMIDIS, Aristides [GR/DE]; Kreisbahnstrasse 30, D-52428 Jülich (DE). TIETZ, Frank [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse 18, D-52428 Jülich (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, D-52382 Niederzier (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Rechts- und Patentabteilung, D-52425 Jülich (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, 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></p>

(54) Title: ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL

(54) Bezeichnung: ELEKTRODENSUBSTRAT FÜR BRENNSTOFFZELLE



(57) Abstract

The invention relates to an electrode for a fuel cell with two layers (5, 6). The one layer (6) of said electrode is self-supporting and the other layer (5) has catalytic properties and of the self-supporting layer (6) is several times thicker than the other layer (5) with catalytic properties. The self-supporting layer can be manufactured from economical materials such as Cr₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃. Consequently, the financial savings compared with known electrodes for fuel cells can be considerable.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrode für eine Brennstoffzelle mit zwei Schichten (5, 6), bei der die eine Schicht (6) selbsttragend ist und die andere Schicht (5) katalytische Eigenschaften aufweist und bei der die Schichtdicke der selbsttragenden Schicht (6) mehrfach dicker als die andere Schicht mit den katalytischen Eigenschaften (5) ist. Die selbsttragende Schicht kann aus preiswerten Materialien wie Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 hergestellt werden. Daher lassen sich erfindungsgemäß erhebliche Kosten im Vergleich zu bekannten Elektroden für Brennstoffzellen einsparen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

B e s c h r e i b u n g

Elektrodensubstrat für Brennstoffzelle

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrode sowie auf einen Brennstoffzellenstapel für eine Brennstoffzelle.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) besteht aus einem Brennstoffzellenstapel und der zugehörigen Peripherie. Ein Brennstoffzellenstapel weist mehrere Einheiten, bestehend aus Elektrolyt, Kathode und Anode, auf. Der Elektrolyt ist z. B. aus Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) ($\text{ZrO}_2 - 8 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$), die Kathode z. B. aus Strontium dotiertes Lanthanmanganoxid (LSM) ($\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-z}$) und die Anode z. B. aus einer nicht katalytisch wirkenden sowie einer katalytisch wirkenden Phase (z.B. Nickel-YSZ Cermet; 40 Vol-% Ni / 60 Vol-% YSZ) hergestellt. Interkonnektorplatten verbinden mehrere Anode-Elektrolyt-Kathode-Einheiten miteinander.

Es ist aus der deutschen Patentanmeldung, amtliches Aktenzeichen 195 19 847.6-45 bekannt, selbsttragende Elektrolytfolien und Interkonnektorplatten einzusetzen. Unter selbsttragender Eigenschaft ist zu verstehen, daß die Folien nicht durchbiegen, wenn sie an einer Stelle angehoben werden. Die beiden Elektroden werden auf der Elektrolytfolie als Schichten aufgetragen. Sowohl die

Elektrolytfolie, als auch die Interkonnektorplatte müssen die mechanische Stabilität gewährleisten.

Eine Dicke von ca. 200-300 μm der selbsttragenden Elektrolytfolie ist notwendig, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Eine dicke Elektrolytschicht hemmt jedoch nachteilhaft den in der Brennstoffzellen stattfindenden Ionentransport durch den Elektrolyten.

Um diesen Mangel zu beheben, ist das Substratkonzept entwickelt worden. Ein poröses Substrat wird aus einem der beiden Elektrodenmaterialien hergestellt und übernimmt die tragende Funktion. Es muß dementsprechend dick angefertigt werden. Hierfür sind Schichtdicken größer als 0,5 mm erforderlich, weil die poröse Schicht eine viel geringere Festigkeit als beispielsweise der Elektrolyt besitzt.

Auf dieses Substrat wird eine sehr dünne Elektrolytschicht und hierauf die zweite Elektrodenschicht aufgebracht. Diese Dreischicht-Zelleinheiten werden zusammen mit den Interkonnektorplatten in Serie zu einem Stack geschaltet.

Nachteilhaft an beiden vorgenannten Konzepten ist, daß für die Herstellung der selbsttragenden Komponente teure Materialien wie YSZ, Cer-Verbindungen oder Lanthan-Verbindungen verwendet werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Elektrode sowie eines Brennstoffzellenstapels, mittels derer die vorgenannten Nachteile vermindert werden können.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Elektrode sowie durch einen Brennstoffzellenstapel mit den Merkmalen des Haupt- bzw. Nebenanspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

5 Die Elektrode weist zwei Schichten auf.

Die eine Schicht verleiht der Elektrode die selbsttragende Eigenschaft. Dieser Zweck kann durch eine entsprechend dicke Schicht von z. B. 1 bis 3 mm erreicht werden. Bei Verwendung eines entsprechend stabilen Materials kann diese jedoch auch erheblich dünner als
10 1 mm sein. Die Schichtdicke der selbsttragenden Schicht ist mehrfach dicker als die andere.

Die selbsttragende Schicht ist vorteilhaft mechanisch stabiler als die übrigen Elektrodenschichten oder die
15 Elektrolytschicht. Insbesondere auf diese Weise kann teures Material eingespart werden.

Die andere Schicht weist die erforderlichen katalytischen Eigenschaften einer Elektrode in einer Brennstoffzelle auf. Katalysiert wird beispielsweise die Reformierungsreaktion bei interner Reformierung mittels
20 Anode oder die Oxidation des Brennstoffes.

Die tragende Funktion von der katalytischen Funktion einer Elektrode zu trennen, ermöglicht die Verwendung billiger Materialien zur Erzielung der mechanischen
25 Stabilität. Bei den bisherigen Konzepten mußten - wie erläutert - hierfür zwingend teure Materialien verwendet werden.

Alternative, preisgünstige Materialien für die selbsttragende Komponente sollten ferner folgende Kriterien für ihren Einsatz erfüllen:

- 5 - keine chemische Wechselwirkung mit dem Interkonnectormaterial und der katalytisch aktiven Anodenschicht,
- chemische Stabilität in Brenngasen verschiedener Zusammensetzung (z. B. $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_m/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$),
- 10 - Kompatibilität mit den thermophysikalischen Eigenschaften (z. B. thermischer Ausdehnungskoeffizient) der anderen Brennstoffzellen-Komponenten,
- elektrische Leitfähigkeit zur Überbrückung des Elektronentransports zwischen katalytisch aktiver Anodenschicht und Interkonnector.

15 Besonders gut können Cermets bestehend aus Ni und Al_2O_3 bzw. Ni und TiO_2 diese Kriterien erfüllen. Geeignete handelsübliche, billige Oxide sind ferner: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , abgereichertes UO_2 .

Die chemischen Eigenschaften von Al_2O_3 und TiO_2 gewährleisten eine ausreichende Langzeitstabilität. Wechselwirkungen mit dem YSZ der katalytisch aktiven Schicht sind nicht bekannt (Al_2O_3) oder nicht schädlich (TiO_2). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 und TiO_2 ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sowie die sich
20 intermediär bildenden Verbindungen NiAl_2O_4 oder NiTiO_3 ($8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bzw. $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sind kleiner als die
25 von YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) oder einem metallischen Interkonnector ($\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$: $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Durch

geeignete Zumischungen von Ni kann der thermische Ausdehnungskoeffizient den anderen Brennstoffzellen-Komponenten angeglichen werden. Z. B. beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient für

5 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 67,8 \text{ Vol.-% NiO: } 10,49 * 10^{-6}\text{K}^{-1}$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 60 \text{ Vol.-% Ni: } 10,06 * 10^{-6}\text{K}^{-1}$$

$$\text{TiO}_2 + 59,3 \text{ Vol.-% NiO: } 11,37 * 10^{-6}\text{K}^{-1}$$

$$\text{TiO}_2 + 50 \text{ VOL.-% Ni: } 12,04 * 10^{-6}\text{K}^{-1}$$

10 Durch die erhöhte Zumischung von NiO und Reduktion zu Ni wird außerdem eine gute elektrische Leitfähigkeit erzielt.

Durch die Verlagerung von Gaskanälen in die mechanisch stabilisierende Elektrodenschicht kann das Gas vorteilhaft auf kürzerem Wege im Vergleich zum bisherigen
15 Substratkonzept der katalytisch aktiven Schicht zugeführt werden.

Es zeigen

Fig. 1: Brennstoffzelleneinheit mit Elektrode

20 Fig. 2: Brennstoffzelleneinheit mit Gaskanälen in der Elektrode

Figur 1 zeigt eine aus Interkonnektoren 1, Gaskanälen 2, Kathode 3, Elektrolyt 4, Anode 5 und 6 bestehende Einheit, die für einen Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen vorgesehen ist.

25 Wie in Figur 1 und 2 dargestellt, wird bei der hier vorgestellten Anode die tragende von der katalytischen

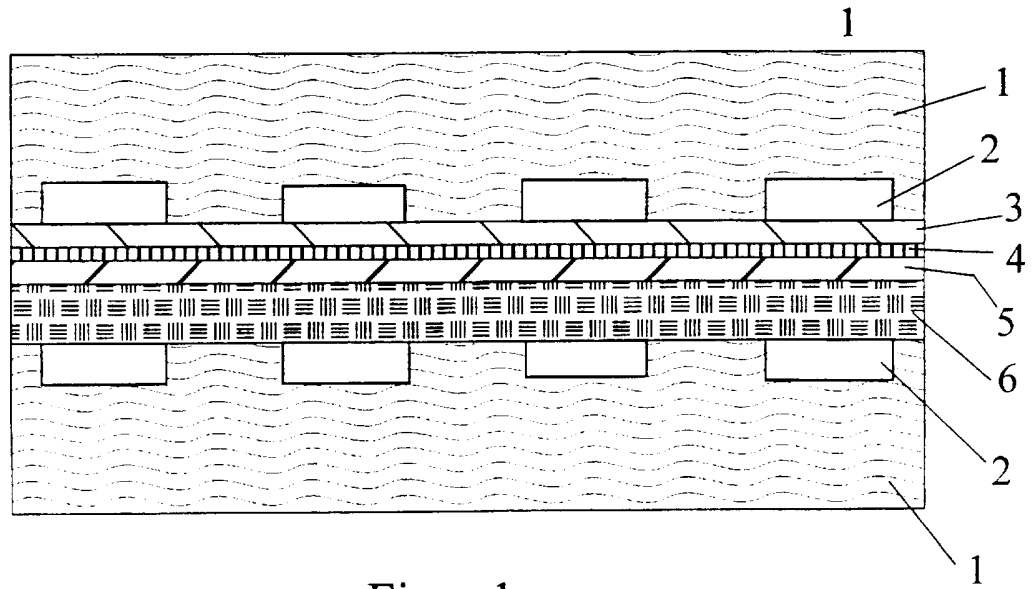
Funktion örtlich getrennt. Die Herstellung der tragenden sowie der katalytisch aktiven Schicht erfolgt durch gängige Verfahren: ein Ni/Al₂O₃- oder ein Ni/TiO₂-Cermet 6 wird durch Foliengießen und ggf. Laminieren von mehreren gegossenen Folien oder durch das Coat-Mix-Verfahren, die katalytisch aktive Schicht 5 durch Siebdruck oder Naßpulverspritzen hergestellt.

Durch Verlagerung der Gaskanäle 2 von Interkonnektor 1 (Figur 1) in das Innere der tragenden Schicht 6 (Figur 2) erreicht deutlich mehr Brenngas die katalytisch aktive Anodenschicht 5 und führt zu einer Erhöhung des Brenngas-Umsatzes. Die Gaskanäle 2 können beim Herstellen der tragenden Schicht 6 durch Verwendung von beispielsweise Kohlefasern oder vorgefertigten Hartpolymer-Matrizen hergestellt werden. Sowohl beim Coat-Mix-Verfahren als auch beim Foliengießen lassen sich diese ausgedehnten organischen Additive, bestehend aus C, H, O und evtl. N in den Grünkörper einfügen. In einem Verkokungsprozeß wird der Körper vorgesintert, um Formstabilität zu erhalten und anschließend an Luft endgesintert, wobei die organischen Additive verbrennen und eine Kanalstruktur im porösen Substrat zurücklassen.

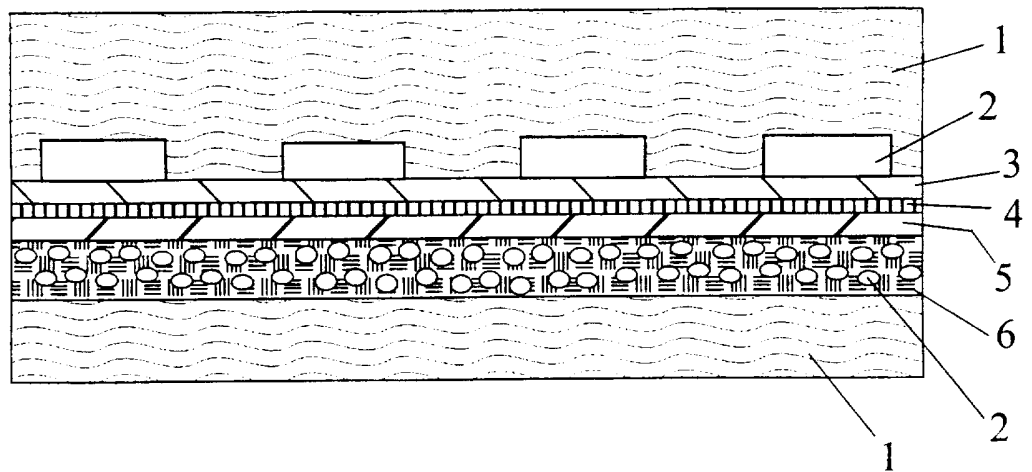
Da auf diese Weise planparallele Brennstoffzellen-Komponenten zusammengefügt werden, wird nicht nur das Zusammenfügen von Anode und Interkonnektor erleichtert, sondern es wird auch in größerem Umfang teures Interkonnektormaterial gespart.

P a t e n t a n s p r ü c h e

-
1. Elektrode für eine Brennstoffzelle mit zwei Schichten (5, 6), bei der die eine Schicht (5) selbsttragend ist und die andere Schicht (6) katalytische Eigenschaften aufweist und bei der die Schichtdicke der selbsttragenden Schicht (6) mehrfach dicker als die andere Schicht mit den katalytischen Eigenschaften (5) ist.
 2. Elektrode nach vorhergehendem Anspruch, bei der die selbsttragende Schicht porös ist.
 3. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer selbsttragenden Schicht, die aus Metalloxiden wie Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder UO_2 besteht.
 4. Elektrode nach vorhergehendem Anspruch mit den Metalloxiden zugemischtem Nickel.
 5. Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit in der dickeren Schicht (6) befindlichen Gaskanälen (2) für die Zuführung von Gas zur katalytisch aktiven Schicht.
 6. Brennstoffzellenstapel mit einer Elektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche.



Figur 1



Figur 2