

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218785**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **397753**

(51) Int.Cl.
H01M 8/24 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **09.01.2012**

(54)

Bateria ogniw paliwowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.07.2013 BUP 15/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.01.2015 WUP 01/15

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW MAGOŃSKI, Kraków, PL
BARBARA DZIURDZIA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Alina Magońska

PL 218785 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest bateria ogniw paliwowych małej mocy, która stanowi autonomiczne źródło zasilania małej mocy. Bateria może być wykorzystana do zasilania turystycznego sprzętu oświetleniowego oraz przenośnych urządzeń elektrycznych wymagających mocy elektrycznej w zakresie 50-150W.

Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe umożliwiają uzyskanie wysokich sprawności w procesie przetwarzania energii chemicznej na energię elektryczną. Zaletą tych konwerterów jest cicha praca bez wibracji mechanicznych oraz bardzo korzystny stosunek ciężaru urządzenia i jego gabarytów do wartości generowanej mocy elektrycznej. Konwertery elektrochemiczne mają minimalny wpływ na degradację środowiska naturalnego.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.388558 znane jest ogniwo paliwowe, które ma płaskie warstwowe podłoże ceramiczne, którego rdzeń stanowi centralna ceramiczna płytką o dużej gęstości i sztywności, która trwale połączona jest z porowatymi warstwami cermetowymi, w których to warstwach wykonane zostały kanały rozprowadzające. Tak wykonane ceramiczne podłoże ma, po obu stronach na części powierzchni, nałożone i trwale zespolone z podłożem ceramiczne warstwy elektrolitu stałego, które z kolei na części swej powierzchni pokryte są warstwami elektrodowymi, które z kolei na części swej powierzchni pokryte są warstwami kontaktowymi. Wymieniony opis przedstawia również przykładowy układ aplikacji ogniw do realizacji konwertera energii w elektrochemicznej na energię elektryczną, w którym baterię ogniw paliwowych osłania piankowa ceramiczna izolacja termiczna.

Pomimo egzotermicznego procesu konwersji ten sposób izolacji termicznej jest niewystarczający w prostych konwerterach małej mocy, ponieważ ilość ciepła wytwarzana jest niewystarczająca do utrzymania niezbędnej, dla optymalnego procesu konwersji, temperatury rzędu 800°C w otoczeniu baterii ogniw. Przy niedostatecznej izolacji termicznej oraz przy zastosowaniu konwekcyjnej wymiany powietrza dla utrzymania temperatury ok. 800° niezbędne jest dostarczenie do bezpośredniego otoczenia baterii dodatkowego ciepła, którego moc energetyczna jest wielokrotnie większa od wyjściowej mocy elektrycznej konwertera. Ten fakt sprawia, że w konwerterach szczególnie małej mocy trudno jest uzyskać akceptowalną wartość sprawności elektrycznej.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US 7947,407 znane jest urządzenie, które ma strefę izotermiczną, w której umieszczono dwa ogniwa paliwowe oraz dopalacz gazów wylotowych. Ogniwa paliwowe i dopalacz gazów wylotowych posiadają termiczne połączenie i mają wspólną ścianę. W jednym z wykonania komora obejmuje również agregat do reformowania, który ma termiczne połączenie z ogniwami paliwowymi. Kompletne opakowanie zawierające zewnętrzną próżniową osłonę izolacyjną, warstwę izolacji termicznej i ekran odbijający promieniowanie ma objętość nie większą niż 66 cm³.

W rozwiązaniu według amerykańskiego patentu nr US 7,901,820 przedstawiono sposób zasilania baterii ogniw, w którym wykorzystuje się dwustopniowy proces reformingu. Po przejściu paliwa przez pierwszy katalityczny reformer produkt reformingu jest wprowadzany do krakera węglowodorów w celu wytworzenia paliwa, w którym wszystkie niezreformowane komponenty pierwszego etapu procesu przetwarzania się na metan.

Celem wynalazku jest bateria ogniw zapewniająca poprawę sprawności energetycznej poprzez udoskonalenie procesów w zakresie odzysku ciepła i zabezpieczenia przed jego rozproszeniem, także opracowanie nowej konstrukcji baterii ogniw odpowiedniej do realizacji tego celu. Szczególnym zagadnieniem utrudniającym funkcjonowanie ogniw paliwowych jest problem szczelności, ponieważ każdy proces nie elektrochemicznego spalania prowadzi do katastroficznego uszkodzenia całego zespołu. Z uwagi na wysokie temperatury problem szczelności jest szczególnie istotny w obrębie struktury ogniwa, a także w połączeniach pomiędzy poszczególnymi ogniwami i połączeniami pomiędzy kolejnymi blokami funkcjonalnymi. W typowych rozwiązaniach struktury ogniw i stosy ogniw uszczelnia się za pomocą szkliwa. Jednakże, ze względu na brak kompatybilności materiałów połączenia te nie wykazują dostatecznej odporności na nagłe zmiany temperatury. W rozwiązaniu według wynalazku problem szczelności został rozwiązany bez konieczności stosowania szkliwa.

Istotą wynalazku jest bateria ogniw paliwowych, w której każde ogniwo dwustronne ma rdzeń anody, po którego obu stronach umiejscowiono kanały rozprowadzające paliwo i kanały operacyjne przykryte operacyjnymi warstwami anodowymi. Operacyjne warstwy anodowe, po obu stronach, przykryte są kolejno: warstwami elektrolitu stałego, warstwami katodowymi i warstwami siatki katodowej. Ponadto, operacyjne warstwy anodowe i warstwy katodowe są połączone z warstwami kontaktowymi. Każde ogniwo dwustronne jest wyposażone w otwory wejściowo-wyjściowe kanałów rozprowadzają-

cych, przez które to otwory przeprowadzone są śruby ściągające zapewniające połączenie z kolejnymi ogniwami dwustronnymi, przy czym kolejne ogniwa dwustronne są od siebie odseparowane za pomocą separatorów elastycznych. Pomiedzy dwustronnymi ogniwami i separatorami elastycznymi umieszczono podkładki uzupełniające. Śruby ściągające zapewniają także dołączenie łączników, za pośrednictwem których stopy ogniw połączone są kolejno z wymiennikiem ciepła, zintegrowanym modulem reformującym i dopalającym, przy czym wszystkie te elementy umieszczone są w termosie, który wyposażony jest w dodatkową wewnętrzną izolację termiczną.

Bateria ogniw paliwowych ma rdzeń anody i operacyjne warstwy anodowe trwale z nim połączone i wykonane z materiału ceramicznego posiadającego zbliżoną strukturę, korzystnie zawierającego stabilizowaną itrem ceramikę cyrkonową oraz nikiel. Korzystnie, rdzeń anody ma strukturę o mniejszej porowatości i większej zawartości niklu aniżeli połączone z nim operacyjne warstwy anodowe. Zastosowane podkładki uzupełniające, pełniące funkcję izolatorów, wykonane są z materiału izolacyjnego, korzystnie z miki, natomiast, jeżeli wymagane jest również połączenie elektryczne, podkładki uzupełniające wykonane są z materiału przewodzącego, korzystnie srebra. Zastosowane w baterii łączniki posiadają strukturę umożliwiającą transfer płynów i prądu elektrycznego. Łączniki mogą być wykonane z metalu lub ceramiki, przy czym łączniki wykonane z materiału ceramicznego są zaopatrzone w warstwy kontaktowe łącznika.

Bateria ogniw jest zestawiona w taki sposób, że wymiennik ciepła jest umieszczony w sąsiedztwie stosu ogniw i jest odseparowany za pośrednictwem termicznej izolacji wypełniającej. Z kolei, moduł reformujący i dopalający jest umieszczony w sąsiedztwie wymiennika ciepła i odseparowany za pośrednictwem termicznej izolacji wypełniającej.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania ujawniono na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia płaskie ogniwo dwustronne, Fig. 2, i Fig. 3 przedstawiają sposób łączenia dwustronnych ogniw w stos i agregat, Fig. 4 przedstawia widok baterii ogniw według wynalazku, Fig. 5 przedstawia zestaw elementów wymiennika ciepła, natomiast Fig. 6 przedstawia zestaw płytek stanowiących moduł reformujący i dopalający.

Płaskie ogniwo dwustronne, przedstawione na Fig. 1, ma centralną ceramiczną strukturę anodową, którą stanowi rdzeń anody 7. W centralnej ceramicznej strukturze anodowej, po obu jej stronach wykonane są kanały operacyjne 4 doprowadzające paliwo do operacyjnej warstwy anodowej 5. Operacyjne warstwy anodowe 5 wykonane są z porowatego materiału ceramicznego zawierającego ceramikę cyrkonową oraz nikiel. Warstwy te mają strukturę ceramiczną zbliżoną do materiału stanowiącego rdzeń anody 7 i są z nim trwale połączone. W ceramicznej strukturze anodowej wykonane są także kanały rozpraszające 3 łączące otwory wejściowe 2 z kanałami operacyjnymi 4. Z wyjątkiem niewielkich obszarów pod jedną z warstw kontaktowych 9 mającą połączenie elektryczne z operacyjną warstwą anodową 5 cała powierzchnia ceramicznej struktury anodowej pokryta jest warstwą elektrolitu stałego 6. Warstwa kontaktowa 9 mająca bezpośrednie połączenie z operacyjną warstwą anodową 5 stanowi pierwsze wyprowadzenie elektryczne ogniwa. Kolejna warstwa stanowiąca warstwę katodową 8 nałożona jest na tej części struktury ceramicznej, pod którą umieszczono kanały operacyjne 4. Warstwa ta za pośrednictwem siatki katodowej 10 połączona jest z warstwą kontaktową 9, umieszczoną na przeciwnym końcu struktury ceramicznej, która stanowi drugie wyprowadzenie elektryczne ogniwa.

Fig. 2 wyjaśnia sposób łączenia ogniw w stos. W celu zapewnienia dostępu powietrza do katod ogniw poszczególne ogniwa dwustronne 1 są od siebie odseparowane za pośrednictwem separatorów elastycznych 12. Zadaniem separatorów elastycznych 12 jest doprowadzenie paliwa do kolejnych sąsiednich ogniw dwustronnych 1 oraz realizacja wymaganych połączeń elektrycznych pomiędzy ogniwami. Separatory elastyczne 12 pełnią również funkcje elementów kompensujących nieuchronny brak równoległości pomiędzy płaszczyznami sąsiednich ogniw dwustronnych 1. Separatory elastyczne wspomagane są za pośrednictwem podkładek uzupełniających 15, zadaniem których jest zapewnienie szczelności połączeń poprzez zastosowanie odpowiednio miękkich materiałów, a także zapewnienie właściwej funkcji elektrycznej. Ponieważ w przypadku szeregowego połączenia ogniw tylko, co drugie połączenie za pośrednictwem separatora elastycznego 12 winno umożliwiać przepływ prądu elektrycznego, zastosowanie odpowiednich podkładek uzupełniających 15 umożliwia realizacją oczekiwanego połączenia elektrycznego. W tym przypadku mikowe podkładki uzupełniające 15 zapewniają izolację elektryczną, natomiast podkładki uzupełniające 15 z folii srebrnej zapewniają dobre połączenie elektryczne i szczelne połączenie gazowe. Wszystkie separatory elastyczne 12 i podkładki uzupełniające 15, umieszczone wzdłuż jednej osi są ściskane za pośrednictwem śrub ściągających 11 za pomocą nakrętek z kapeluszem 14.

Fig. 3 przedstawia sposób realizacji połączenia pomiędzy stosami ogniw 18, które umożliwiają łączniki 13. Płaskie łączniki 13 służą do transferu płynów, takich jak paliwo lub produkty spalania, także mogą być wykorzystane do realizacji połączeń elektrycznych. W przypadku, gdy łączniki 13 wykonane są z materiału ceramicznego realizacja połączenia elektrycznego jest możliwa za pośrednictwem warstwy kontaktowej łącznika 16, którą za pośrednictwem przewodów 17 łączy się z warstwą kontaktową 9 ogniwa dwustronnego 1. Ten sposób realizacji połączeń elektrycznych wykazuje mniejszą wrażliwość na naprężenia mechaniczne i szoki termiczne.

Dla uzyskania ekonomicznego procesu konwersji energii chemicznej na energię elektryczną baterię ogniw paliwowych według wynalazku zaopatrzone w podwójną izolację termiczną, którą stanowi metalowy termos 19 oraz umieszczona wewnątrz termosu 19 izolacja termiczna 20 zrealizowana na bazie jest piankowej krzemionki. Zadaniem izolacji termicznej jest zabezpieczenie przed przegrzaniem wewnętrznych ścianek termosu, co skutkowałooby nie tylko pogorszeniem jego właściwości izolacyjnych na skutek ucieczki ciepła przez promieniowanie, lecz także znacznymi naprężeniami mechanicznymi, prowadzącymi do rozszczelnienia termosu 19. Z uwagi na fakt, że konstrukcja termosu wymusza osiowy gradient temperatury wzdłuż jego wewnętrznego cylindra, stos ogniw 18 umiejscowiono w tej części wewnętrznego cylindra, która jest najbardziej oddalona od wejścia do termosu 19. W części środkowej umieszczono wymiennik ciepła 21, natomiast w pobliżu wejścia termosu 19 umieszczono zintegrowane moduły, reformujący i dopalający 22. Należy zaznaczyć, że zintegrowane moduły reformujący i dopalający są ze sobą sprzężone, w ramach jednego bloku, jedynie pod względem termicznym. Takie wzajemne usytuowanie poszczególnych bloków sprawia, że możliwe jest utrzymanie optymalnej gradacji temperatury w poszczególnych sekcjach, które wynoszą odpowiednio: 800°C dla sekcji mieszczącej stosy ogniw 18; 600°C - 800°C dla sekcji mieszczącej wymiennik ciepła 21; 400°C - 600°C dla sekcji mieszczącej zintegrowane moduły reformujący i dopalający 22. Dobór parametrów izolacji termicznej wypełniającej 25 umożliwia korektę wartości temperatury w strefach niskiej i średniej temperatury. Na rysunku uwidocznił się wzajemne usytuowanie doprowadzenie utleniacza 23 i odprowadzenie utleniacza 24. Współosiowe ułożenie tych przewodów umożliwia częściowy odzysk ciepła wyprowadzanego na zewnątrz przez zużyte powietrze. Wymiennik ciepła 21 oraz zespolony moduł reformujący i dopalający 22 wykonano na bazie płaskich płytek ceramicznych z azotku aluminium. Fig. 5 przedstawia zestaw płytek dla wymiennika ciepła 21, natomiast fig. 6 przedstawia zestaw płytek dla zespolonego modułu reformującego i dopalającego 22. Wewnętrzną powierzchnię kanałów dopalacza pokryto warstwowym katalizatorem 26 na bazie platyny, natomiast wewnątrz kanałów dopalacza umiejscowione zostały substancje stymulujące 27 proces reformingu zawierające nikiel i fosforan lantanu. Moduł reformujący i dopalający 22 zaopatrzone w grzejnik platynowy 28 umieszczony na płytce przykrywającej strukturę kanałów. Grzejnik 28 umożliwia utrzymanie odpowiedniej temperatury w początkowej fazie rozruchu, także wówczas, gdy bateria ogniw pracuje z małą wydajnością; wówczas mały strumień ciepła przenoszony przez produkty wyjściowe baterii nie jest w stanie zapewnić wymaganej temperatury dla reformera.

Wykaz oznaczeń:

- 1 - ogniwo dwustronne
- 2 - otwór wejściowo-wyjściowy kanałów rozprowadzających,
- 3 - kanały rozprowadzające,
- 4 - kanały operacyjne,
- 5 - operacyjna warstwa anodowa,
- 6 - warstwa elektrolitu stałego,
- 7 - rdzeń anody,
- 8 - warstwa katodowa,
- 9 - warstwa kontaktowa,
- 10 - siatka katodowa,
- 11 - śruba ściągająca,
- 12 - separator elastyczny,
- 13 - łącznik,
- 14 - nakrętka z kapeluszem,
- 15 - podkładka uzupełniająca,
- 16 - warstwa kontaktowa łącznika,
- 17 - przewody,
- 18 - stos ogniw,

- 19 - termos,
- 20 - izolacja termiczna,
- 21 - wymiennik ciepła,
- 22 - zintegrowane moduły reformujący i dopalający,
- 23 - doprowadzenie utleniacza,
- 24 - odprowadzenie utleniacza,
- 25 - izolacja termiczna wypełniająca,
- 26 - katalizator,
- 27 - stymulator reformingu,
- 28 - grzejnik.

Zastrzeżenia patentowe

1. Bateria ogniw paliwowych zawierająca zestaw, co najmniej dwóch płaskich ogniw dwustronnych, **znamienna tym**, że każde ogniwo dwustronne (1) ma rdzeń anody (7), po którego obu stronach umiejscowiono kanały rozprzewadzające (3) paliwo i kanały operacyjne (4) przykryte operacyjnymi warstwami anodowymi (5), które następnie przykryte są kolejno: warstwami elektrolitu stałego (6), warstwami katodowymi (8) i warstwami siatki katodowej (10), przy czym, operacyjne warstwy anodowe (5) i warstwy katodowe (8) są połączone z warstwami kontaktowymi (9), ponadto każde ogniwo dwustronne jest wyposażone w otwory wejściowo-wyjściowe kanałów rozprzewadzających (2) przez które to otwory przeprowadzone są śruby ściągające (11) zapewniające połączenie z kolejnymi ogniwami dwustronnymi (1), przy czym kolejne ogniwa dwustronne (1) są od siebie odseparowane za pomocą separatorów elastycznych (12), dodatkowo, pomiędzy dwustronnymi ogniwami (1) a separatorami elastycznymi (12) umiejscowiono podkładki uzupełniające (15), ponadto śruby ściągające (11) zapewniają dołączenie łączników (13), za pośrednictwem których stosy ogniw (18) połączone są kolejno z wymiennikiem ciepła (21), zintegrowanym modułem reformującym i dopalającym (22), przy czym wszystkie te elementy umiejscowione są w termosie (19), który wyposażony jest w dodatkową wewnętrzną izolację termiczną (20).

2. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że rdzeń anody (7) i operacyjne warstwy anodowe (5) są ze sobą trwale połączone i są wykonane z materiału ceramicznego posiadającego zbliżoną strukturę.

3. Bateria ogniw według zastrz. 2, **znamienna tym**, że rdzeń anody (7) i operacyjne warstwy anodowe (5) są wykonane z materiału ceramicznego zawierającego ceramikę cyrkonową oraz nikiel.

4. Bateria ogniw według zastrz. 3, **znamienna tym**, że rdzeń anody (7) posiada korzystnie strukturę o mniejszej porowatości i większej zawartości niklu aniżeli połączone z nim operacyjne warstwy anodowe (5).

5. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że podkładki uzupełniające (15) wykonane są z materiału izolacyjnego.

6. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że podkładki uzupełniające (15) wykonane są z miki.

7. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że podkładki uzupełniające (15) wykonane są z materiału przewodzącego, korzystnie srebra.

8. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że łączniki (13) posiadają strukturę umożliwiającą transfer płynów i prądu elektrycznego.

9. Bateria ogniw według zastrz. 8, **znamienna tym**, że łączniki (13) wykonane są z materiału ceramicznego i są zaopatrzone w warstwy kontaktowe łącznika (16)

10. Bateria ogniw według zastrz. 8, **znamienna tym**, że łączniki (13) wykonane są z metalu.

11. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że wymiennik ciepła (21) jest umiejscowiony w sąsiedztwie stosu ogniw (18) i jest odseparowany za pośrednictwem termicznej izolacji wypełniającej (25).

12. Bateria ogniw według zastrz. 1, **znamienna tym**, że moduł reformujący i dopalający (22) jest umiejscowiony w sąsiedztwie wymiennika ciepła (21) i odseparowany za pośrednictwem termicznej izolacji wypełniającej (25).

Rysunki

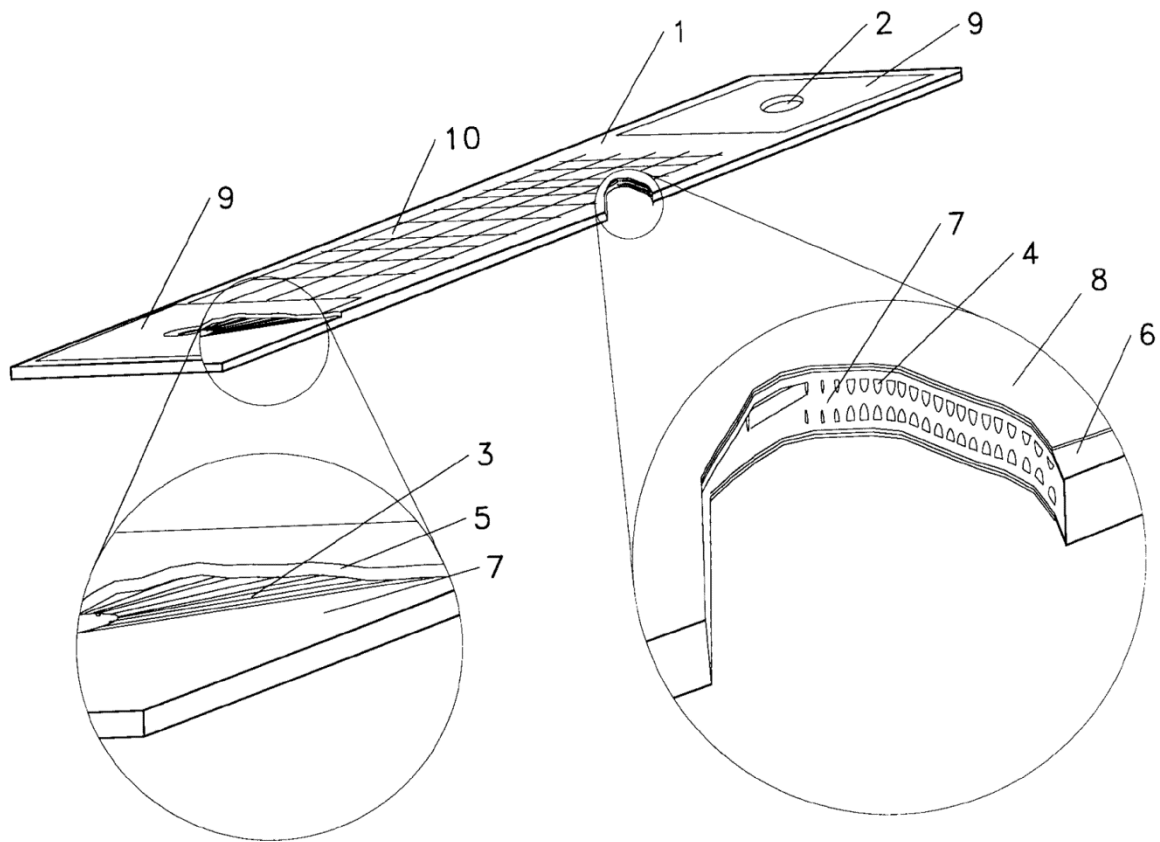


Fig. 1

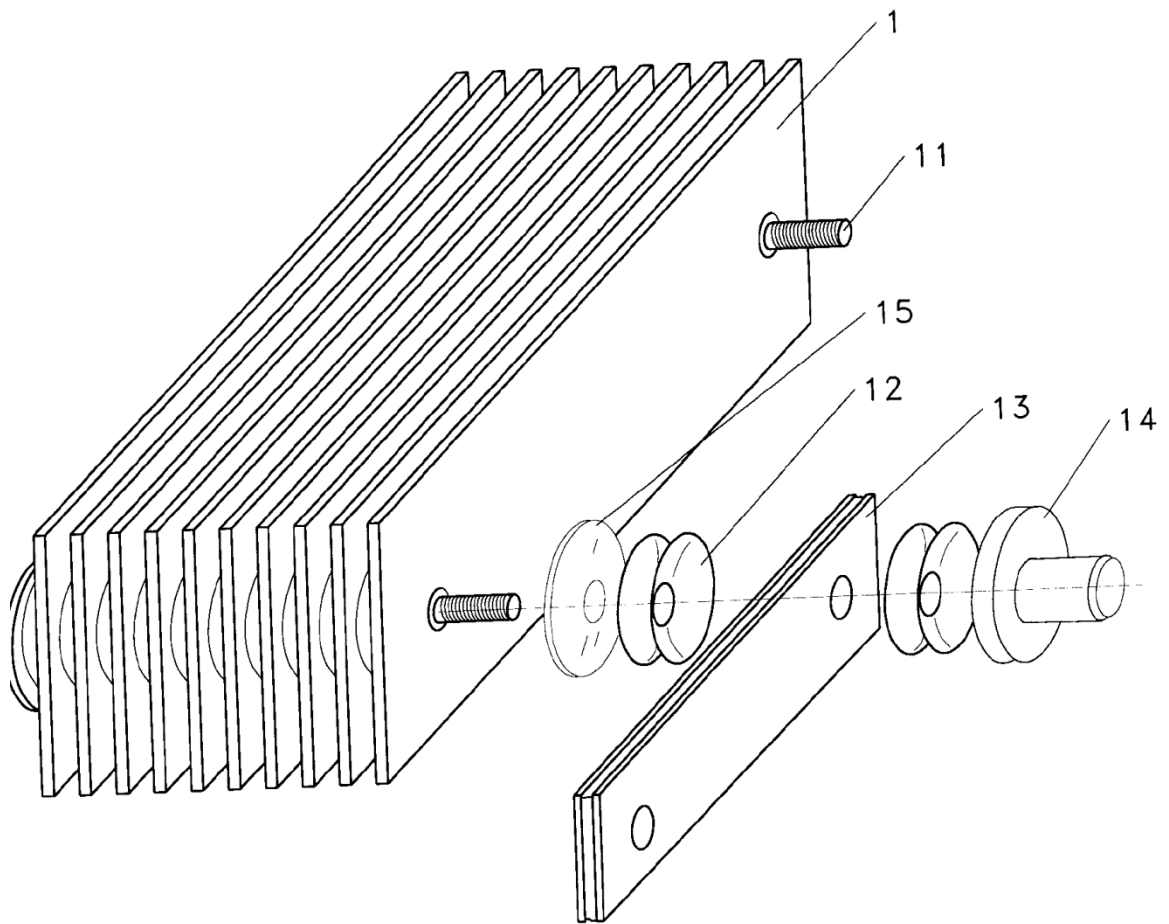


Fig.2

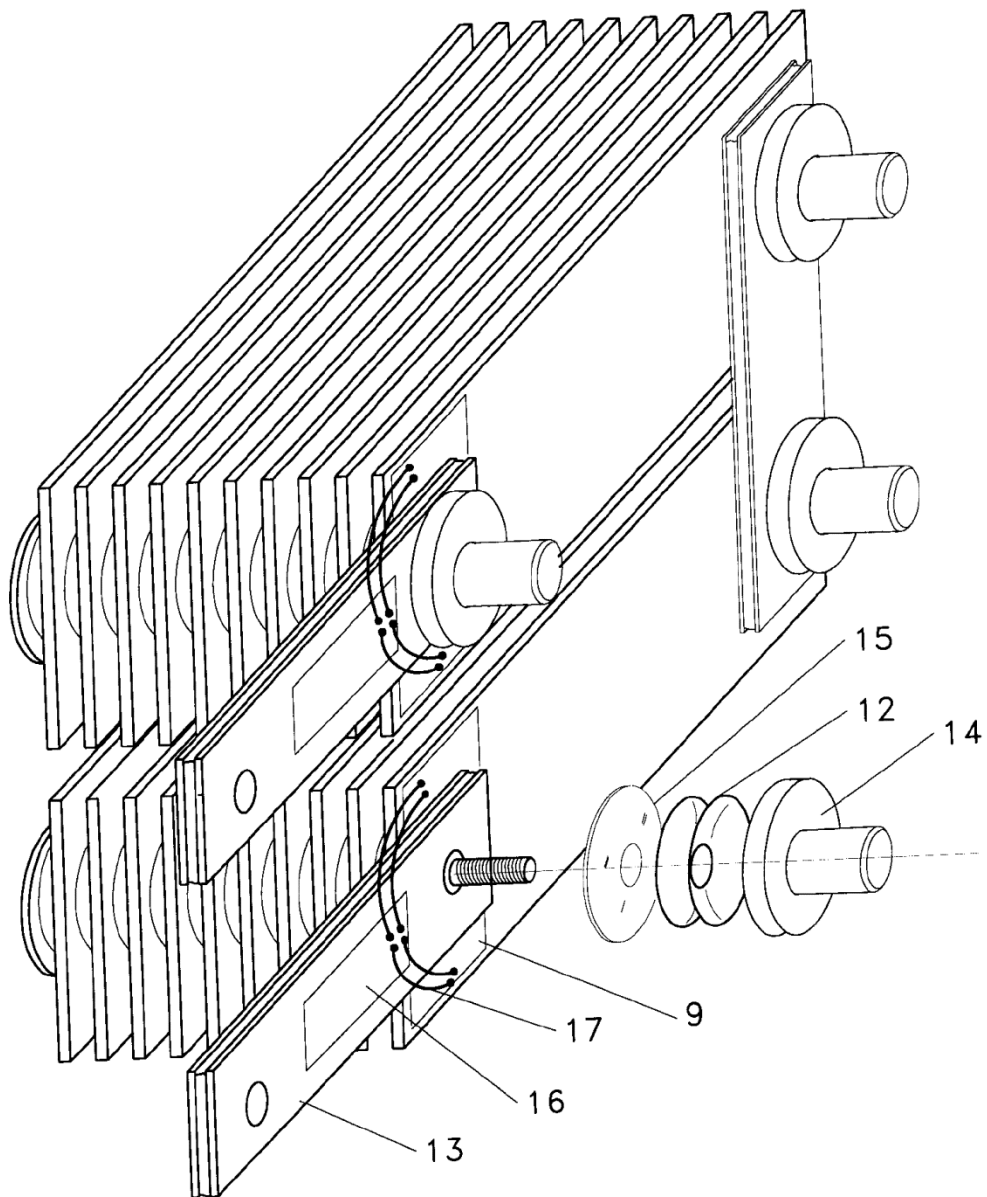


Fig. 3

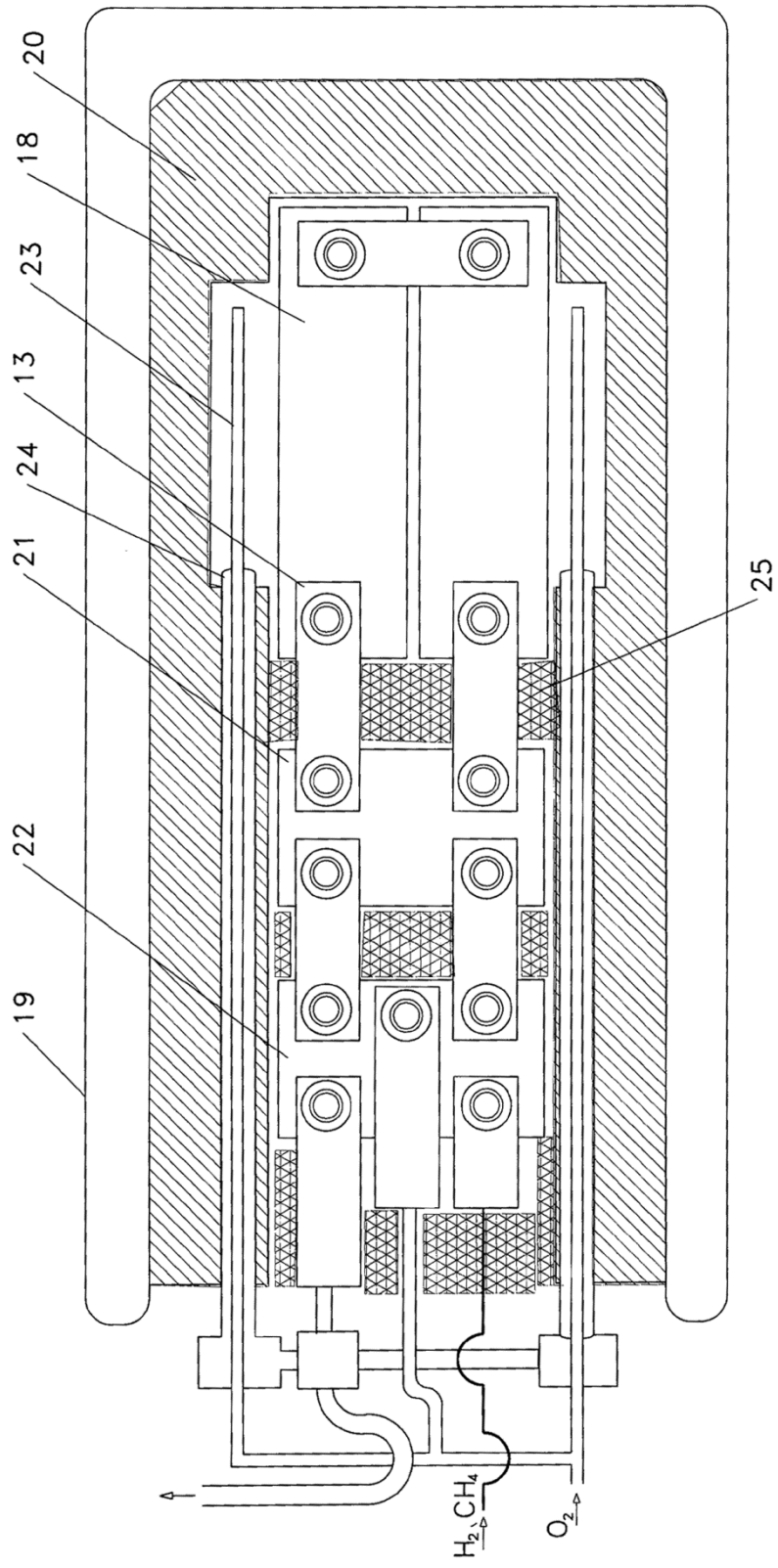


Fig. 4

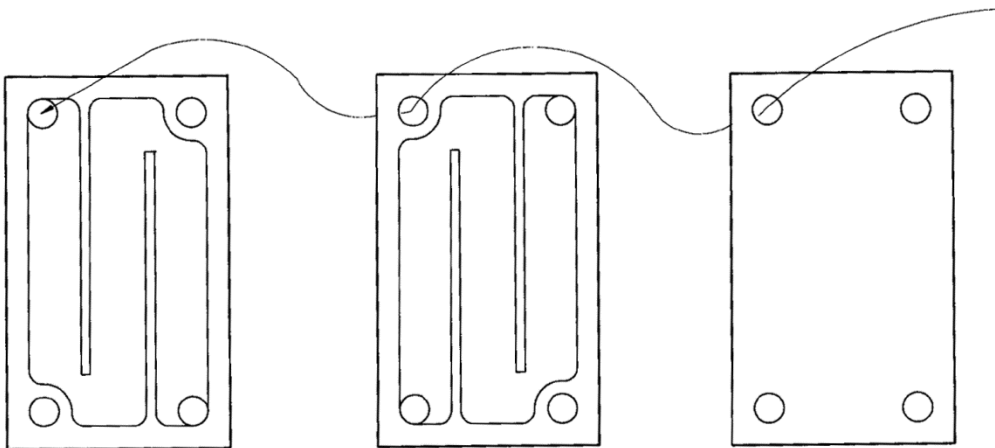


Fig. 5

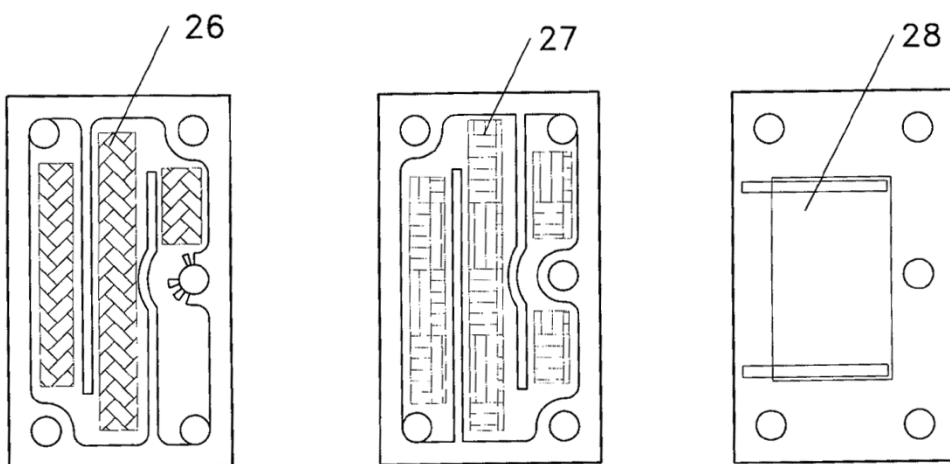


Fig. 6