RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235145**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410775**

(22) Data zgłoszenia: **23.12.2014**

(51) Int.Cl.
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)

(54) **Materiał anodowy o podwyższonej odporności na działanie związków siarki dla stałotlenkowych ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.07.2016 BUP 14/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
01.06.2020 WUP 06/20

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAGDALENA DUDEK, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 235145 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał anodowy o podwyższonej odporności na działanie związków siarki dla stałotlenkowych ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla.

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad ogniwami paliwowymi bezpośrednio zasilanymi paliwem węglowym DCFC (ang. Direct Carbon Fuel Cell). Powodem zainteresowania są potencjalne zalety tych ogniw, z których najważniejsze to dostępność i niska cena paliw węglowych, zarówno kopalnych jak i pochodzących z przetworzenia biomasy oraz odpadowych materiałów węglonośnych. Spośród wielu rodzajów węglowych ogniw paliwowych, największe nadzieje wiąże się z rozwojem stałotlenkowych ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla DC-SOFC (ang. Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell). Wynika to głównie z ich nieskomplikowanej obsługi, możliwości adaptacji rozwiązań stosowanych już w technologii wodorowo-tlenowych stałotlenkowych ogniw paliwowych oraz szybkiego postępu w zakresie inżynierii materiałowej, otwierającego możliwości rozwiązania specyficznych dla tych ogniw problemów materiałowych.

Ogniwo DC-SOFC zbudowane jest z gazoszczelnego elektrolitu tlenkowego oraz dwóch materiałów porowatych: katody i anody. Paliwo stanowi sproszkowany węgiel, który wprowadzany jest bezpośrednio do przestrzeni anodowej. Proces elektrochemicznego utleniania węgla z udziałem jonów tlenkowych może przebiegać bezpośrednio według reakcji:

$$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$$

lub w sekwencji reakcji:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \text{ oraz } CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-.$$

Najczęściej stosowanym materiałem anodowym w stałotlenkowych ogniwach paliwowych jest porowate tworzywo kompozytowe – cermet Ni-YSZ, w którym cząstki metalicznego niklu są rozprowadzone równomiernie w osnowie tlenkowego przewodnika jonowego, w postaci roztworu stałego tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanego itrem. Innym stosowanym materiałem jest cermet Ni-GDC, w którym osnowę stanowi roztwór stały tlenku ceru (IV) z tlenkiem gadolinu.

Popularność stosowania katalizatora niklowego w cermecie wynika z jego niskiej ceny, dużej trwałości chemicznej w podwyższonych temperaturach pracy ogniw SOFC, a także wysokiej aktywności katalitycznej dla reakcji utleniania wodoru i CO oraz dla reakcji reformingu parowego węglowodorów i węgla. Sposób wytwarzania tego tworzywa w postaci proszków, porowatych spieków lub warstw o zróżnicowanej grubości jest dobrze znany i opisany w literaturze.

W zgłoszeniu US 20080124613 A1 ujawniono materiał anodowy dla wysokotemperaturowych stałotlenowych ogniw paliwowych zawierający cząstki stopu niklu i miedzi, które są równomiernie rozprowadzone w osnowie roztworu stałego tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanego itrem lub tlenku ceru (IV) z tlenkiem gadolinu (III). Wytworzony porowaty materiał (Ni-Cu)/YSZ lub (Ni-Cu)/GDC wykazuje kontrolowaną wielkość porów, a ponadto zawiera cząstki metaliczne np. rutenu Ru, rodu Rh, palladu Pd, renu Re, irydu Ir lub złota Au.

Zgłoszenie US2007269701 A ujawnia sposób wytwarzania stałotlenkowego ogniwa paliwowego DC-SOFC z materiałem anodowym, w którym cząstki metalicznego niklu w osnowie YSZ, ScYSZ zastąpiono stopem Ni-Fe.

Z kolei w zgłoszeniu JP19950175077 A przedstawiono możliwości wykorzystania tlenkowych materiałów anodowych o strukturze perowskitu $La_{1-x}A_xCr_{1-y}B_yO_3$, gdzie składnik A jest pierwiastkiem wybranym z grupy zawierającej: Ca, Ba, Sr, zaś składnik B, z grupy zawierającej: Mg, Mn, Ni, Zr, Ce, Fe, Al i Co.

W przypadku zasilania stałotlenkowych ogniw paliwowych sproszkowanym stałym paliwem węglowym, zastosowanie materiału anodowego w postaci cermetu Ni-YSZ powoduje szereg niedogodności, utrudniających jego docelowe komercyjne stosowanie w ogniwach typu DC-SOFC, pracujących pod obciążeniem prądowym. W tych warunkach, jak opisano w wielu publikacjach m.in. C. M. Chun, J. D. Mumford, T. Ramanarayanan, Journal of the Electrochemical Society 147 (2000) 3680; czy też S. P. Jiang, S. H. Chan, Journal of Materials Science 39 (2004) 4405; na skutek osadzania się węgla na powierzchni ziaren materiału Ni-YSZ, zachodzą znaczące zmiany w jego mikrostruturze. W wyniku reakcji chemicznych pomiędzy niklem, a węglem tworzą się roztwory stałe Ni_xC_y oraz materiały węglikowe np. Ni_3C. Powoduje to niekorzystne zmiany w mikrostrukturze cermetu takie jak rozrost ziaren, pęknięcia

na powierzchni materiału anodowego, zatykanie porów, a w konsekwencji stopniową degradację materiału anody i spadek jakości pracy ogniwa.

Ponadto cermet Ni-YSZ jako komponent używany do budowy ogniw DC-SOFC wykazuje ograniczoną odporność niklu na działanie związków siarki, które znajdują się jako zanieczyszczenia w węglach kopalnych, a także w innych gazowych paliwach węglowodorowych stosowanych do zasilania ogniw. Dlatego istnieje konieczność stosowania trudnych technicznie i kosztownych metod głębokiego oczyszczania z tych związków paliw gazowych lub stałych, używanych do zasilania ogniw SOFC. Z tego względu podejmowane są również próby modyfikacji materiału poprzez wprowadzenie cząstek metali np. miedzi, żelaza lub stopów metali do warstwy powierzchniowej elektrody.

W publikacji M. Dudek, P. Tomczyk i in., Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 3229 przedstawiono wyniki testów pracy ogniw DC-SOFC zasilanych sproszkowanym węglem drzewnym o wysokim stopniu czystości. Do budowy ogniwa zastosowano materiały cer metaliczne Ni-GDC lub (Ni-Fe)-GDC. Na podstawie porównawczej analizy parametrów pracy ogniw DC-SOFC zawierających materiały anodowe Ni-YSZ, Ni-GDC, (Ni-Fe)-GDC stwierdzono, że zastąpienie klasycznej anody Ni-YSZ, materiałami Ni-GDC lub ($Ni_{0.9}$-$Fe_{0.1}$)-GDC doprowadziło do podwyższenia parametrów pracy ogniw DC-SOFC pracujących przez długi czas pod obciążeniem, lecz nie ulegała poprawie odporność względem związków siarki zawartych w stałym paliwie węglowym.

Okazało się, że powyższe znane ze stanu techniki niedogodności mogą zostać ograniczone przez rozwiązanie będące przedmiotem niniejszego wynalazku.

Istota materiału anodowego o podwyższonej odporności na działanie związków siarki dla stałotlenkowych ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla, w postaci kompozytu zawierającego cząstki stopu metalicznego Ni-Fe równomiernie rozprowadzone w osnowie tlenkowego roztworu stałego tlenku ceru (IV), charakteryzuje się tym, że kompozyt zawiera cząstki stopu metalicznego o składzie $Ni_{0,85}$-$Fe_{0,15-x}$-Ti_x, gdzie x wynosi od 0,01 do 0,05, które są rozprowadzone w osnowie trójskładnikowego roztworu stałego o składzie $Ce_{0,8}Sm_{0,2-y}Pr_yO_{1,9}$, gdzie y wynosi od 0,05 do 0,10, przy czym udział cząstek stopu metalicznego w materiale anodowym wynosi od 20 do 50% wagowych.

Korzystnie cząstki stopu metalicznego maja kształt kulisty, o średniej wielkości cząstek w zakresie od 0,1 do 1,0 μm.

Materiał anodowy według niniejszego wynalazku, dzięki zastosowaniu stopu metalicznego zawierającego dodatek tytanu, obok stosowanych do tej pory cząstek stopu Ni-Fe, wykazuje zwiększoną odporność na działanie związków siarki zawartych w węglowym paliwie stałym, użytym do zasilania ogniw SOFC. Dopuszczalna zawartość siarki w paliwie dla materiału według wynalazku, wynosi do 20 ppm w temperaturze 800°C i jest znacznie wyższa niż dla znanych do tej pory materiałów. Dla ogniw DC-SOFC z anodą zawierającą Ni-YSZ dopuszczalna ilość siarki w paliwie powinna być niższa niż 1 ppm, zaś z anodą Ni-GDC nie przekraczać 10 ppm w temperaturze 800°C. Oczyszczanie węgli kopalnych ze związków siarki do poziomu 1 ppm jest bardzo trudne technicznie i kosztowne, dlatego podwyższenie dopuszczalnego poziomu siarki do 20 ppm znacznie upraszcza i obniża koszty głębokiego odsiarczania tych paliw.

Materiał osnowy według wynalazku wykazuje przewodność elektryczną wyższą o około 20–30%, niż obecnie stosowane roztwory stałe GDC. Dzięki temu obserwuje się mniejsze straty energetyczne, wynikające z niższej polaryzacji anodowej podczas pracy ogniwa DC- SOFC pod obciążeniem.

Zaletą rozwiązania jest również wyższa zdolność katalityczna utleniania węgla lub CO materiału osnowy. Dzięki temu nie obserwuje się zjawiska długotrwałego osadzania cząstek węgla na powierzchni materiału anodowego. W konsekwencji można otrzymać wyższe gęstości prądu oraz mocy czerpanych z ogniwa SOFC w odniesieniu do ogniwa SOFC o tej samej konstrukcji i zasilanego stałym paliwem węglowym, lecz zawierającym powszechnie stosowane materiały anodowe Ni-YSZ lub Ni- GDC.

Zastosowanie materiału anodowego według niniejszego wynalazku w ogniwach DC-SOFC pracujących pod obciążeniem prądowym lub napięciowym, charakteryzują się także znacznie niższym spadkiem wielkości gęstości prądu i mocy w odniesieniu do wartości początkowej, niż ogniwa DC-SOFC zawierające powszechnie stosowane materiały anodowe Ni-YSZ lub Ni-GDC.

Materiał anodowy według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

P r z y k ł a d 1

Materiał anodowy składa się z kulistych cząstek stopu metalicznego $Ni_{0,85}$-$Fe_{0,12}$-$Ti_{0,03}$, o średniej wielkości cząstek w zakresie 0,5–1,0 μm, równomiernie rozprowadzonych w osnowie tlenkowego roztworu stałego o składzie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$.

Udział cząstek stopu metalicznego w materiale anodowym wynosi 50% wagowych.

Parametry ogniwa DC-SOFC podczas pracy pod obciążeniem napięciowym w odniesieniu do wartości początkowej, dla materiału anodowego o podanym powyżej składzie i porównawczo dla znanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Rodzaj materiału anodowego	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 800°C	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 850°C	Zmiany gęstości prądu [I/cm^2] ogniwa DC-SOFC pod obciążeniem U=0.5V po 300 h, w odniesieniu do wielkości początkowej
$Ni_{0,85}$-$Fe_{0,12}$-$Ti_{0,03}$ w osnowie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$	125	138	7 %
Ni-YSZ	62	84	26 %
Ni-GDC	95	113	16 %

Przykład 2

Materiał anodowy składa się z kulistych cząstek stopu metalicznego $Ni_{0,85}$-$Fe_{0,11}$-$Ti_{0,04}$, o średniej wielkości cząstek w zakresie 0,5–1,0 μm, równomiernie rozprowadzonych w osnowie tlenkowego roztworu stałego o składzie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$.

Udział cząstek stopu metalicznego w materiale anodowym wynosi 40% wagowych.

Parametry ogniwa DC-SOFC podczas pracy pod obciążeniem napięciowym w odniesieniu do wartości początkowej, dla materiału anodowego o podanym powyżej składzie i porównawczo dla znanych materiałów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Rodzaj materiału anodowego	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 800°C	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 850°C	Zmiany gęstości prądu [I/cm^2] ogniwa DC-SOFC pod obciążeniem U=0.5V po 300 h, w odniesieniu do wielkości początkowej
$Ni_{0,85}$-$Fe_{0,11}$-$Ti_{0,04}$ w osnowie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$	119	126	9 %
Ni-YSZ	62	84	26 %
Ni-GDC	95	113	16 %

Przykład 3

Materiał anodowy składa się z kulistych cząstek stopu metalicznego $Ni_{0,85}$-$Fe_{0,10}$-$Ti_{0,05}$, o średniej wielkości cząstek w zakresie 0,5–1,0 μm, równomiernie rozprowadzonych w osnowie tlenkowego roztworu stałego o składzie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$.

Udział cząstek stopu metalicznego w materiale anodowym wynosi 50% wagowych.

Parametry ogniwa DC-SOFC podczas pracy pod obciążeniem napięciowym w odniesieniu do wartości początkowej, dla materiału anodowego o podanym powyżej składzie i porównawczo dla znanych materiałów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Rodzaj materiału anodowego	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 800°C	Punkt mocy maksymalnej P_{max} [mW/cm^2] w temp. 850°C	Zmiany gęstości prądu [I/cm^2] ogniwa DC-SOFC pod obciążeniem U=0.5V po 300 h, w odniesieniu do wielkości początkowej
$Ni_{0,85}$-$Fe_{0,1}$-$Ti_{0,05}$ w osnowie $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Pr_{0,05}O_{1,9}$	114	120	11 %
Ni-YSZ	62	84	26 %
Ni-GDC	95	113	16 %

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał anodowy o podwyższonej odporności na działanie związków siarki dla stałotlenkowych ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla, w postaci kompozytu zawierającego cząstki stopu metalicznego Ni-Fe, równomiernie rozprowadzone w osnowie tlenkowego roztworu stałego tlenku ceru (IV), **znamienny tym**, że kompozyt zawiera cząstki stopu metalicznego o składzie $Ni_{0,85}$-$Fe_{0,15-x}$-Ti_x, gdzie x wynosi od 0,01 do 0,05, które są rozprowadzone w osnowie trójskładnikowego roztworu stałego o składzie $Ce_{0,8}Sm_{0,2-y}Pr_yO_{1,9}$, gdzie y wynosi od 0,05 do 0,10, przy czym udział cząstek stopu metalicznego w materiale anodowym wynosi od 20 do 50% wagowych.
2. Materiał, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cząstki stopu metalicznego maja kształt kulisty, o średniej wielkości cząstek w zakresie od 0,1 do 1,0 μm.