



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39829 (13) A

(51) 7 H01M8/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) БАТАРЕЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

(21) 99095094

(22) 14.09.1999

(24) 15.06.2001

(33) UA

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Яковлев Вячеслав Сергійович, Штефан Валентин Володимирович, Ганефельд Роланд Вільгельмович

(73) Науково-технічний центр вугільних енерготехнологій Національної академії наук України та Міністерства енергетики України

(57) 1. Батарея високотемпературних паливних елементів, яка містить в собі пакет плоских електролітних матриць з електродами, щільні газорозподільні перегородки, розміщені в корпусі, і силові струмознімачі, яка **відрізняється** тим, що кожна електролітна матриця із твердооксидного електроліту і діелектрична газорозподільна перегородка виконані у вигляді єдиної складової смуги з межею поділу посередині смуги, з нанесеними на електролітні матриці анодами і катодами, зібрані в га-

зощільний пакет таким чином, що утворюють послідовне з'єднання паливних елементів, яке закінчується струмознімачами, кожна складова смуга зрушена відносно сусідньої навколо центра смуги по спіралі, утворюючи двозахідну гвинтову лінію таким чином, що більше половини поверхні анодів і катодів вільні для контакту з окислювачем і паливом, пакети складових смуг, зібраних по спіралі, розміщуються в циліндричному непровідному корпусі, внутрішній діаметр якого дорівнює довжині складової смуги і утворює з корпусом герметичні канали для палива і окислювача.

2. Батарея високотемпературних паливних елементів по п. 1, яка **відрізняється** тим, що складова смуга виконується з щільної кераміки і пористої електролітної матриці, яка просочена розплавом карбонатів, а в центрі кожної складової смуги виконано отвір, в який періодично подається розплавлений електроліт для просочування електролітної матриці.

Винахід відноситься до області енергетики і автономних джерел живлення і може бути використаний в промисловості і побуті, де проходить застосування електричної енергії і де потрібна висока ефективність перетворення видів енергії при обмеженій потужності.

Відомі експериментальні і напівпромислові електрохімічні джерела електричної енергії, які використовуються для транспорту і побуту, що складаються із генератора газоподібного палива і батарей високотемпературних паливних елементів (БВПЕ), виконаних на базі паливних елементів (ПЕ) з розплавленим карбонатним електролітом - ПЕРКЕ і твердим оксидним електролітом ПЕТОЕ [1, 2].

Батарея високотемпературних ПЕРКЕ із паливних елементів планарної конструкції описана в [3]. Кожний ПЕ має електролітну матрицю, паливні і повітряні електроди, газорозподільні перегородки, які контактують з внутрішніми боками електродів.

Газорозподільні перегородки - багатошарові газонепроникні гофровані пластини, які армовані ущільнюючими рамками. По периферії в рамках виконані отвори для подачі реагентів і розплавлен-

ного електроліту, що є суттєвим недоліком, який ускладнює організацію подачі розплавленого карбонату.

Прототипом батареї високотемпературних паливних елементів, є батарея плоских ПЕ з твердим електролітом із стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію в якій крім електролітної матриці і електродів використовується біполярна плата, що несе наступні функції: носій струмоз'ємних електродів; газорозподільна перегородка-розподільник каналів палива і окислювача [4].

Недоліки такої конструкції - складність виготовлення газорозподільних перегородок, які є опорними вузлами всього паливного елементу, і великий об'єм паралельних каналів для реагентів - палива і окислювача.

При створенні таких високотемпературних батарей виникають наступні задачі: створення більш компактної конструкції батарей за рахунок збільшення кількості послідовно з'єднаних каналів для реагентів при збереженні плоскої структури матриць і газорозподільних перегородок; спрощення системи електричної комутації високотемпературних батарей за рахунок використання однорідних плоских ізоляційних газорозподільних перегородок

і, тим самим, спрощення і здешевлення конструкції БВПЕ в цілому; зменшення електричних втрат в ПЕРКЕ за рахунок модернізації систем подачі розплавленого електроліту в БВПЕ.

Вирішення поставленого завдання досягається тим, що в батареї високотемпературних паливних елементів, які містять пакети плоских електролітних матриць з електродами, щільні газорозподільні перегородки уміщені в корпус і силові струмоз'ємники: кожна електролітна матриця із твердооксидного електроліту і діелектрична газорозподільна перегородка виконані у вигляді єдиної складової полоси з границею розподілу по середині; полоси з нанесеними на електролітні матриці анодами і катодами зібрані в газощільний пакет таким чином, що утворюють послідовне з'єднання ПЕ, яке закінчується струмоз'ємниками; кожна складова полоса зрушена відносно сусідньої навколо центру полоси по спіралі, що утворює двозахідну гвинтову лінію, так що більше половини поверхні анодів і катодів вільні для контакту з окислювачем і паливом; пакет складових полос зібраних по спіралі розміщується в циліндричному діелектродному корпусі, внутрішній діаметр якого дорівнює довжині складової полоси і утворює в ньому два герметичні канали для палива і окислювача.

Батарея високотемпературних паливних елементів з розплавленим електролітом має складову полосу, що виконується з щільної кераміки і пористої електролітної матриці, просоченої розплавом карбонатів, в центрі кожної складової полоси, яка складається із електролітної матриці і газорозподільної перегородки, виконано отвір, в який періодично подається розплавлений електроліт для просочування електролітної матриці.

На фіг. 1 зображена фронтальна проекція - верхня половина високотемпературної батареї з ПЕТОЕ, на фіг. 2 - розріз по лінії стику - струмоз'ємник - перший електрод батареї з ПЕТОЕ. На фіг. 3 показана фронтальна проекція БВПЕ з ПЕРКЕ, а на фіг. 4 - розріз по лінії стику струмоз'ємник - перший електрод батареї з ПЕРКЕ.

На фіг. 1, 2 показаний пакет складових полос 1, який складається із щільних електролітних матриць 2 на основі диоксиду цирконію, легованного ітрієм, що напilenі з одної сторони нікелем (анод) і кобальтитом лантана LaCoO_3 з другої (катод) і щільних ізоляційних газорозподільних перегородок з окислу магнію 3, уміщується в ізоляційний циліндричний корпус 4. Кінці полос закруглені радіусом під внутрішній діаметр ізоляційного корпусу і проклеєні по стику з останнім, високотемпературним ізоляційним клеєм 5.

Сам пакет збирається на електропровідному клеї (ділянка матриць), і на ізоляторному клеї (ділянка перегородок) 6. Тим самим, в корпусі утворюються два гідравлічно не зв'язані канали для палива і окислювача 7. В струмоз'ємниках 8, що стискають пакет складових полос і контактують з крайніми електродами батареї, виконані отвори для входу реагентів в канали ПЕТОЕ і для виводу відпрацьованих продуктів.

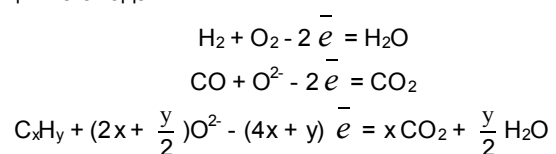
На фіг. 1 показана верхня половина батареї ПЕТОЕ з вхідними і вихідними штуцерами 9, розміщеними на кришках 10. Нижні кришка і струмоз'ємник повністю ідентичні верхнім і на фіг. 1, 2 не показані. Для усунення теплових напруг між криш-

кою і струмоз'ємником прокладені пружні прокладки 11, які усувають розтріскування пакету і матриць. Знімання електричної потужності здійснюється через силові клеми 12, які встановлені на кришках батареї 10.

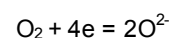
На фіг. 3, 4 показані проекції верхньої половини батареї ПЕРКЕ. Пакет складових полос 1, складений з пористих матриць 2, які напilenі з одного боку нікелем (анод) і оксидом нікеля з другого (катод) і щільних ізоляційних газорозподільних перегородок із окису магнію 3, розміщується в ізоляційний циліндричний корпус 4. Кінці полос закруглені радіусом під внутрішній діаметр корпусу і приклеєні по стику з останнім високотемпературним ізоляційним клеєм 5. Сам пакет збирається на електропровідному клеї (ділянка матриць), і на ізоляційному клеї (ділянка перегородок) 6. Тим самим в корпусі утворюються два гідравлічно не зв'язані канали для палива і окислювача 7. В струмоз'ємниках 8, які стискають пакет складових полос і контактують з крайніми електродами батареї, виконані отвори для входу окислювача і палива в канали батареї і для виходу відпрацьованих продуктів. На фіг. 3 показана верхня половина батареї з вхідними штуцерами 9, розміщеними на верхній кришці 10. Нижні кришка і струмоз'ємник повністю ідентичні верхнім і на фіг. 3, 4 не показані. Для усунення теплових напруг між кришками і струмоз'ємниками прокладені пружні прокладки 11, які усувають розтріскування пакету і матриць. Знімання електричної потужності здійснюється через силові клеми 1, 2, які встановлені на кришках.

Подача розплавленого карбонату до матриці ПЕРКЕ і зливання проводиться знизу через центральний отвір 14 в складовій полосі 1. Останній стикується з отворами в нижніх струмоз'ємниках 8 і в кришці 10 і закінчується штуцером 13.

Батарея ПЕТОЕ працює наступним чином. Полоси збираються в пакет, зрушуються по гвинтовій лінії і проклеюються. Після висихання пакет встановлюється в корпус 4, герметизується і опресовується струмоз'ємником 8. В такому вигляді батарея готова до роботи і підключається до джерела живлення паливом і окислювачем. Паливом може бути синтез-газ ($\text{H}_2 + \text{CO}$), вуглеводні з загальною хімічною формулою C_xH_y , або суміш цих газів, а окислючем - кисень O_2 або кисневомістка суміш газів (повітря). Для усунення теплових перенапруг батарея попередньо нагрівається і виводиться на номінальний режим генерування. При цьому на анодах і катодах проходять наступні реакції. На анодах:



на катодах:

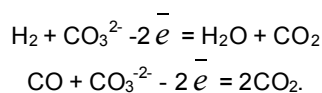


Глибина проходження цих реакцій залежить від товщини пакета матриць - тобто від кількості послідовно з'єднаних ПЕ і легко піддається регулюванню. Процес одержання електроенергії не зв'язаний з витратою матеріалу матриці чи елект-

родів і проходить до тих пір, поки в каналах батареї присутні реагенти.

Батарея ПЕРКЕ працює таким чином. Перед складанням полос - 1 в пакет, матриці просочуються розплавленим електролітом, який складається із евтектичної суміші карбонатів літію і калію з температурою плавлення меншою 650°C. Через те що газорозподільні перегородки виконані із щільної кераміки, наприклад MgO, вони не змінюють свій електричний опір і не створюють додаткових ланцюгів для електричних струмів.

Просочені полоси збираються в пакет, зрушуються по гвинтовій лінії, встановлюються в корпус 4, герметизуються, обтискуються струмоз'ємниками 8 і кришками 10. Висушена батарея підключається до джерела живлення реагентів - $\text{H}_2 + 1\% \text{CO} (\text{H}_2 + 10\% \text{CO})$ і $\text{O}_2 + 25\% \text{CO}_2$ і підігрівається до номінальної температури 600-650°C (для того, щоб уникнути термічних напруг і розтріскувань). Оскільки $\text{H}_2 + 10\% \text{CO}$, як правило, є продуктом риформінгу метану, або другого органічного палива і вже має температуру біля 600°C, то в батареї починають проходити електрохімічні реакції, які забезпечують одержання електричної енергії: біля аноду:



Біля катоду $\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 4e^- = 2\text{CO}_3^{2-}$.

Глибина проходження цих реакцій обумовлюється товщиною пакету матриць, тобто кількістю послідовно з'єднаних ПЕ і легко піддається регулюванню.

Процес одержання електричної енергії в батареї ПЕРКЕ йде до тих пір, поки витрата електроліту із матриць, яка викликана його випаровуванням, не досягне критичної величини, при якій внутрішній опір батареї зростає до граничних величин. В цей момент проводиться внутрішнє просочування матриць. Через нижній штуцер 13 подається роз-

плав карбонатів з максимально допустимою температурою для використовуваних конструктивних і активних матеріалів. Максимальна температура вибирається для скорочення часу просочування, бо заповнення каналу 14 приводить до появи ланцюгів, що шунтують вихід батареї ПЕРКЕ і додатковим втратам. Якість просочування фіксується по відновленню параметрів електричної енергії, що генерується. Після цього проводиться зливання електроліту, продувка каналу 14 і при необхідності його механічна зачистка для усунення всіх шунтуючих ланцюжків в контурі підживлення електролітом.

Таким чином, високотемпературна батарея, як у виконанні ПЕТОЕ, так і у виконанні ПЕРКЕ, має наступні переваги перед прототипом: конструкція батареї як для ПЕТОЕ так і для ПЕРКЕ дозволяє використовувати прості і дешеві плоскі матриці і діелектричні газорозподільні перегородки і: а) здійснити складання ЕРС, які генеруються, без зовнішніх і внутрішніх з'єднань; б) здійснити послідовне з'єднання каналів для реагентів; лінійний канал круглого перерізу для подачі розплавленого електроліту в ПЕРКЕ допускає як верхню продувку каналу, так і його механічну чистку, що дозволяє мінімізувати електричні втрати в системі постачання електролітом.

Джерела інформації.

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – Москва, Энергоатом, 1991 г.
2. Kartha S., Grimes P. Fuel Cells/ PHYSICS today, November, 1994. - P. 98.
3. Батарея топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом. Заявка 2170363 Япония, МКИ-Б, H01M8/02/. Кандан Тору. № 63-323372, Заявл. 23.12.88. Опубл. 02.07.90. // Кокайтотке коло. Сер. 7(1)-1990-62-с. 335-340 // Р. ж. ХИМИЯ № 6, 1992. 6П29.
4. Ceramic and metallic components for planar SOFC / Invers-Tiffel E. at el.//Ber. Bimdgenges. phys. Chem.-1990-94-№ 9. - p. 978-981. // РЖ. Химия № 11-1991-110300.

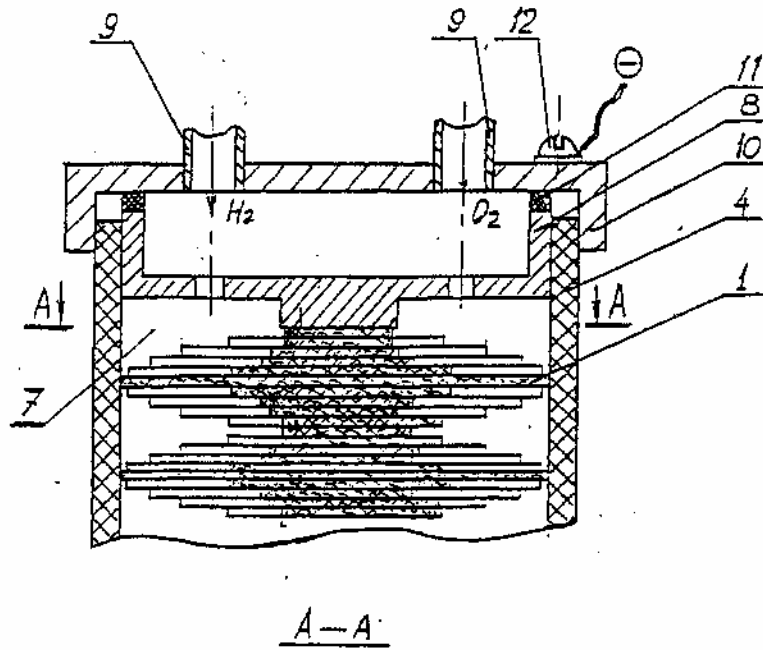


Fig. 1

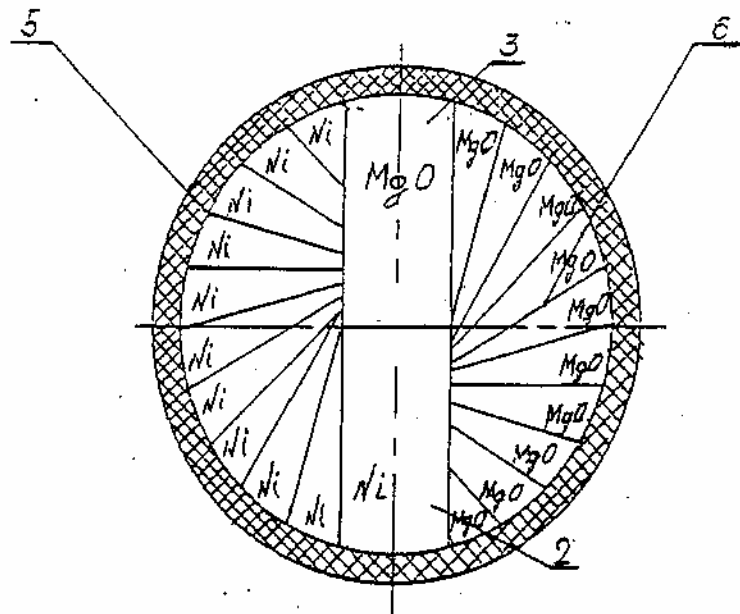
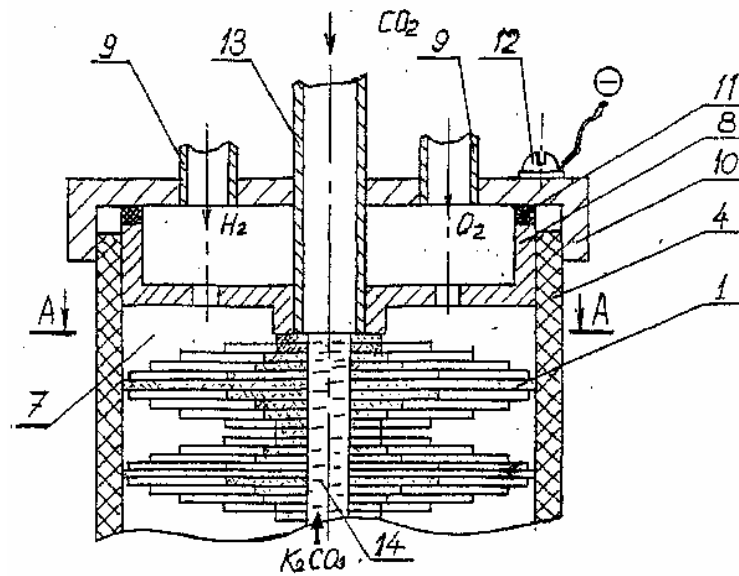
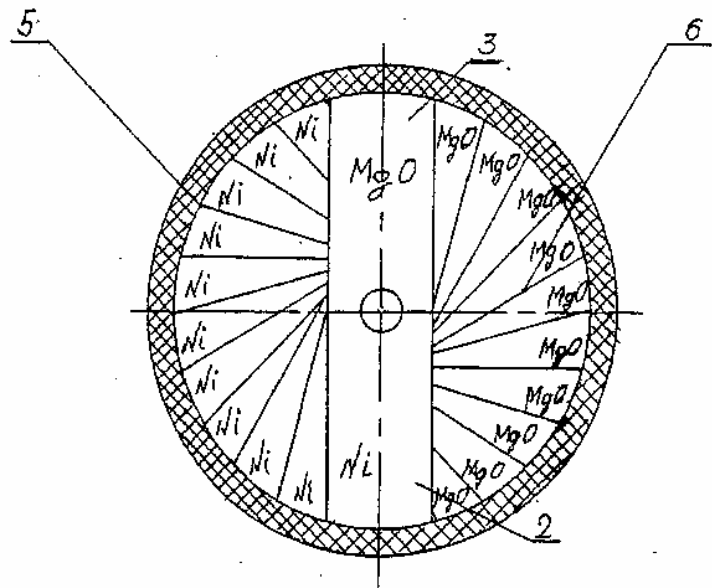


Fig. 2



Фіг. 3

A—A'



Фіг. 4

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
 Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
 (044) 268-25-22