



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443947 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 200780016811. 9

(22) 申请日 2007. 04. 04

(30) 优先权数据

60/789, 619 2006. 04. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 11. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/065984 2007. 04. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/118127 EN 2007. 10. 18

(73) 专利权人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 W·J·多纳休 O·H·翁

F·M·马奥尼 J·D·佩特拉斯

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 章蕾

(51) Int. Cl.

H01M 8/24 (2006. 01)

H01M 8/12 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5273837 A, 1993. 12. 28,

DE 4037967 A1, 1992. 03. 26,

US 5516597 A, 1996. 05. 14,

CN 1234617 A, 1999. 11. 10,

CN 1667859 A, 2005. 09. 14,

审查员 张晓琳

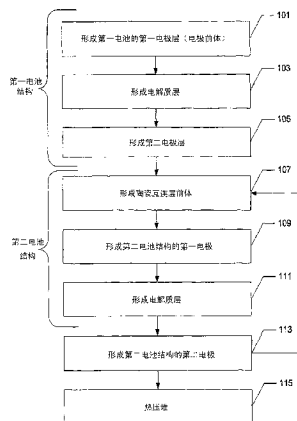
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

具有高温结合的陶瓷互连的 SOFC 堆及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种整体式 SOFC 堆,其包括第一电池,该第一电池具有阴极层、覆盖在所述阴极层上的电解质层和覆盖在所述电解质层上的阳极层。SOFC 堆还包括第二电池,该第二电池具有阴极层、覆盖在阴极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的阳极层。SOFC 堆还包括位于第一电池和第二电池之间的陶瓷互连层,所述陶瓷互连层具有沿着位于第一电池和陶瓷互连层之间的界面区的第一高温结合区。所述陶瓷互连还包括沿着位于第二电池和陶瓷互连层之间的界面区的第二高温结合区。



1. 一种整体式 SOFC 堆,其包括:

第一电池,其具有阴极层、覆盖在阴极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的阳极层;

第二电池,其具有阴极层、覆盖在阴极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的阳极;和位于第一电池和第二电池之间的具有均一厚度的陶瓷互连层,所述厚度小于 100 微米且所述陶瓷互连层在所述第一电池和所述第二电池之间提供电连接,所述陶瓷互连层具有沿着位于第一电池和陶瓷互连层之间的界面区的第一高温结合区,以及沿着位于第二电池和陶瓷互连层之间的界面区的第二高温结合区。

2. 如权利要求 1 所述的 SOFC 堆,其特征在于,所述陶瓷互连层包括铬。

3. 如权利要求 1 所述的 SOFC 堆,其特征在于,所述陶瓷互连层包括 LaSrCrO_3 。

4. 一种形成整体式 SOFC 堆的方法,其包括:

形成第一电池结构,该第一电池结构具有第一电极层、覆盖在第一电极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的第二电极层;

形成覆盖在第一电池结构上的陶瓷互连层;

形成第二电池结构,该第二电池结构具有第一电极层、覆盖在第一电极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的第二电极层;

将第一电池结构、互连层和第二电池结构热压在一起,以整体化地结合第一电池结构、互连层和第二电池结构,从而形成在第一电池结构和第二电池结构之间具有均一厚度的陶瓷互连层的整体式 SOFC 电池堆,形成沿着位于第一电池和陶瓷互连层之间的界面区的第一高温结合区,和沿着位于第二电池和陶瓷互连层之间的界面区的第二高温结合区,其中所述热压在压力不小于 0.5 兆帕且在温度不低于 $1,050^\circ\text{C}$ 且不高于 $1,800^\circ\text{C}$ 的条件下进行。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述热压包括在一次热循环中将第一电池结构、互连层和第二电池结构压制在一起,形成整体结合的结构。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述热压在压力为 0.5 兆帕至 10 兆帕的条件下进行。

7. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述陶瓷互连层将第一电池结构和第二电池结构电连接。

8. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述陶瓷互连层的厚度不大于 100 微米。

9. 一种形成整体式 SOFC 组件的方法,其包括:

形成第一生坯电池结构,该电池结构具有第一生坯电极层、覆盖在第一生坯电极层上的生坯电解质层和覆盖在生坯电解质层上的第二生坯电极层;

形成第二生坯电池结构,该电池结构具有第一生坯电极层、覆盖在第一生坯电极层上的生坯电解质层和覆盖在生坯电解质层上的第二生坯电极层;

在第一生坯电池结构和第二生坯电池结构之间形成生坯陶瓷互连层;和

在一次热循环中将第一生坯电池结构、生坯陶瓷互连层和第二生坯电池结构热压在一起,以整体化地结合第一生坯电池结构、生坯陶瓷互连层和第二生坯电池结构,从而形成整体式的 SOFC 电池堆;

其中所述热压在压力不小于 0.5 兆帕且在温度不低于 $1,050^\circ\text{C}$ 且不高于 $1,800^\circ\text{C}$ 的条件下进行,且

其中所述热压包括在具有致密的结构陶瓷互连层与第一烧结电池结构之间形成第一高温结合区且在所述具有致密的结构陶瓷互连层与第二烧结电池结构之间形成第二高温结合区,其中所述具有致密的结构陶瓷互连层的百分孔隙率不大于 5.0 体积%。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述陶瓷互连层的厚度小于 100 微米。

11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,热压包括在第一烧结电池结构和第二烧结电池结构之间形成具有均一厚度的陶瓷互连层。

具有高温结合的陶瓷互连的 SOFC 堆及其制备方法

技术领域

[0001] 为了追求高效且环境友好的能量生产方式,固体氧化物燃料电池(SOFC)技术已经开始成为常规涡轮发动机和内燃机的潜在替代技术。SOFC通常定义为一类燃料电池,其中电解质是固体金属氧化物(通常是无孔的或限于闭孔的),其中 O^{2-} 离子从阴极传输到阳极。燃料电池技术特别是SOFC通常比传统的内燃机具有更高的效率,更低的CO和 NO_x 排放量。此外,燃料电池技术往往是安静且无振动的。固体氧化物燃料电池比其它种类的燃料电池优越。例如,SOFC可使用如天然气、丙烷、甲醇、煤油和柴油等燃料源,因为SOFC可以在足以发生内部燃料重整的高温下运行。但是,在降低SOFC体系的成本以与内燃机和其它燃料电池技术竞争方面仍然存在挑战。这些挑战包括降低材料的成本、改善劣化或循环寿命,提高运行性质如电流密度和功率密度。

[0002] 在制造SOFC的许多挑战中,形成独立式、完全整体化的SOFC堆参数(stacks parameters),特别是形成使用一系列电连接的SOFC堆或使用各种不同的材料和不同加工的SOFC堆,还面临明显的技术难关。在此方面,现有技术已经关注于加工单独的组件层或多个具有相似加工参数的层,通过最终的连接方法将所有组件结合在一起形成SOFC堆。最终的连接方法通常包括使用焊料或玻璃密封剂将各个层或电池结合在一起,该方法经历多个烧制循环。通常,多个层和电池仅仅夹在一起,在压力下保持固定。根据上述内容,工业上仍然需要改进的SOFC电池和SOFC电池堆。

[0003] 发明概述

[0004] 本发明涉及整体式SOFC堆。所述堆包括第一电池,该第一电池具有阴极层、覆盖在阴极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的阳极层。第二电池具有阴极层、覆盖在阴极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的阳极层。陶瓷互连层位于第一电池和第二电池之间。所述陶瓷互连层具有沿着位于第一电池和陶瓷互连层之间的界面区的第一高温结合区,以及沿着位于第二电池和陶瓷互连层之间的界面区的第二高温结合区。

[0005] 形成整体式SOFC堆的方法包括形成第一电池结构。所述第一电池结构具有第一电极层、覆盖在第一电极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的第二电极层。形成覆盖在第一电池结构上的陶瓷互连层。形成第二电池结构。所述第二电池结构具有第一电极层、覆盖在第一电极层上的电解质层和覆盖在电解质层上的第二电极层。第一电池结构、互连层和第二电池结构被热压在一起,以整体化地结合第一电池结构、互连层和第二电池结构,从而形成整体式SOFC电池堆。

[0006] 形成整体式SOFC组件的另一种方法包括形成第一生坯(green)电池结构,该电池结构具有第一生坯电极层、覆盖在第一生坯电极层上的生坯电解质层和覆盖在生坯电解质层上的第二生坯电极层。形成第二生坯电池结构,该电池结构具有第一生坯电极层、覆盖在第一生坯电极层上的生坯电解质层和覆盖在生坯电解质层上的第二生坯电极层。在第一生坯电池结构和第二生坯电池结构之间形成生坯陶瓷互连层。第一生坯电池结构、生坯陶瓷互连层和第二生坯电池结构被热压在一起,以整体化地结合第一生坯电池结构、生坯陶瓷互连层和第二生坯电池结构,从而形成整体式致密化的SOFC电池堆。

[0007] 整体式 SOFC 堆包括第一电池,该第一电池具有第一阴极层、覆盖在第一阴极层上的第一电解质层和覆盖在第一电解质层上的第一阳极层。第二电池具有第二阴极层、覆盖在第二阴极层上的第二电解质层和覆盖在第二电解质层上的第二阳极层。互连层位于第一电池和第二电池之间。所述互连层直接熔合到所述第一电池的第一阴极层或第一阳极层上,所述互连层直接熔合到所述第二电池的第二阴极层或第二阳极层上。

[0008] 所述整体式 SOFC 堆包括第一电池,该第一电池具有阴极层、与阴极层连接的电解质层和与电解质层连接的阳极层。第二电池具有阴极层、与阴极层连接的电解质层和与电解质层连接的阳极层。互连层位于第一电池和第二电池之间。在无密封剂和粘合剂存在的情况下,将互连层结合到第一电池和第二电池上。

[0009] 形成整体式 SOFC 堆的方法包括形成第一电池结构。所述第一电池结构具有第一电极层、覆盖在第一电极层上的第一电解质层和覆盖在第一电解质层上的第二电极层。形成覆盖在第一电池结构上的陶瓷互连层。形成的第二电池结构包括第三电极层、覆盖在第三电极层上的第二电解质层和覆盖在第二电解质层上的第四电极层。第一电池结构、互连层和第二电池结构被热压在一起,以整体化地将第一电池结构结合到互连层上和将第二电池结构结合到互连层上,从而形成整体式 SOFC 电池堆。

[0010] 附图简要说明

[0011] 图 1 显示了依据本发明的实施方式的工艺流程。

[0012] 图 2 显示了依据本发明的实施方式的 SOFC 堆。

[0013] 通过以下对附图所示的本发明优选实施方式的更具体描述可以更清楚地了解本发明的上述和其它目的、特点和优点,不同附图中的相似的附图标记表示相同的部件。附图不一定需要按比例绘制,重点是用于说明本发明的原理。除非另有说明,所有份数和百分数都以体积计。

具体实施方式

[0014] 依据一个实施方式,提供一种制备 SOFC 堆的方法,可以依据图 1 所示的工艺流程进行。SOFC 堆通常包括一个或多个 SOFC 电池结构,这些电池结构通常包括阴极、阳极、以及位于阴极和阳极之间的电解质。在步骤 101 中,形成第一电池的第一电极层(电极前体)。第一电极层可包括阳极或阴极材料。依据一个实施方式,第一电极是由陶瓷氧化物材料或其前体形成的阴极。依据一个具体实施方式,阴极层材料包括镧和锰,还可包括锶,形成通常称为 LSM(锰酸镧锶(lanthanum strontium manganate))的阴极。或者,第一电极层可以是阳极材料,例如金属陶瓷或其前体,金属陶瓷是一种具有陶瓷相和金属相的材料。陶瓷相可包括氧化锆,金属相可包括镍。具体地,阳极材料的陶瓷氧化锆相是稳定的氧化锆材料,例如氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)。通常通过包含在阳极前体材料中的镍氧化物还原产生镍,所述阳极前体材料例如经过热处理的生坯陶瓷组合物。

[0015] 另外,最终形成的 SOFC 电池结构的电极,无论是阳极或阴极,通常都具有大量孔隙,以传输气态物质,为燃料电池的氧化/还原反应提供燃料。依据一个实施方式,燃料电池结构中最终形成的电极的百分孔隙率不小于约 15.0 体积%,例如不小于约 20 体积%、约 30 体积%、约 50 体积%,或不小于约 70 体积%。然而,电池结构的电极的百分孔隙率特别优选在约 15 体积%至 70 体积%的范围内。

[0016] 通常,最终形成的 SOFC 电池结构的电极(阳极和阴极)的厚度不小于约 1.0 毫米。依据一个实施方式,电极的厚度大于,例如不小于约 1.5 毫米,或不小于约 2.0 毫米,或甚至不小于约 5.0 毫米。然后,电极的厚度有所限制,通常不大于约 50 毫米。

[0017] 在另一个实施方式中,可以在电极内形成通道,以有利于气体更好地传递至电极和从电极中排出。存在多种可以使用的材料,例如纤维可用于形成阴极和阳极层内的通道或过道。通常,对材料选择的限制仅仅是在烧制过程中材料要能烧尽或能从燃料电池中排出气体,并且材料不会与陶瓷颗粒反应。这两个条件通过采用有机基材料就可以充分满足。因此,纤维可以是天然纤维;棉花、韧皮纤维、绳索纤维或动物纤维,例如羊毛,或者它们可以是制造纤维;再生纤维素、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸类、聚乙烯基、聚烯烃树脂、碳或石墨纤维,或液晶聚合物。或者,纤维可以是挤出的一段粘合剂材料,例如合成橡胶、热塑性材料或聚乙烯基材料,以及挤出的一段增塑剂材料,例如二醇和邻苯二甲酸类材料。在另一个实施方式中,材料可以是糊剂,例如面糊(spaghetti)。

[0018] 或者,可以在不使用任何在烧结过程中能烧尽的纤维或材料的情况下,在生坯电极层内形成气体通道。可以通过压制、模塑或本领域中已知的其它合适方法形成通道。

[0019] 最终形成的电极内通道的平均尺寸通常大于约 0.5 毫米以降低压降。在一个实施方式中,通道的平均尺寸大于约 0.7 毫米,例如大于约 1.0 毫米,或甚至大于约 2.0 毫米。通常,电极内通道的平均尺寸约为 0.5 毫米至 2.0 毫米,更优选约为 0.7 毫米至 1.5 毫米。

[0020] 再来看图 1 所示的形成 SOFC 堆的一种方法,形成第一电池结构还包括在步骤 103 形成电解质层前体。用于电池结构的电解质层的合适材料包括陶瓷氧化物,例如氧化锆、二氧化铈、氧化镓(gallia)和其它已知的离子导体。通过氧化物稳定剂材料如钇、铈、钆、镱和钆可以提高氧离子传导率。合适的稳定材料包括 TiO_2 、 CeO_2 、 CaO 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 In_2O_3 和 SnO_2 之类的氧化物。例如,可以由氧化钇稳定的氧化锆、掺杂氧化铈的氧化锆、掺杂氧化铈的氧化锆、掺杂氧化钆的氧化锆、掺杂氧化钆的二氧化铈、掺杂氧化钆的二氧化铈或掺杂氧化钙的二氧化铈等形成电解质层。

[0021] 依据图 1 的工艺流程图所示的具体实施方式形成第一电池结构通过在步骤 105 中形成第二电极层来完成。因此,第一电池结构的第二电极参与形成阴极或阳极,具体取决于之前形成哪一种类型的电极作为第一电极。因此,第一电池结构包括阴极、阳极、以及位于阳极和阴极之间的电解质层。

[0022] 依据图 1,形成 SOFC 堆还包括在步骤 107 中形成陶瓷互连层。通常,陶瓷互连层提供位于两个相邻电池之间的电连接,不同于并联的 SOFC 堆的形成,所述陶瓷互连层促进电池的串联连接。适用于形成陶瓷互连层的材料可包括铬。另外,含铬的陶瓷材料还可包含稀土元素,例如掺杂稀土的铬铁矿。依据一个实施方式,陶瓷互连层包括镧、铈、钙、钆、镓、氧化钇、钛酸盐和镁之类的材料。在一个具体的实施方式中,互连层的物质可包括 $LaSrCrO_3$ 、 $LaMgCrO_3$ 、 $LaCaCrO_3$ 、 $YCrO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $CaCrO_3$ 、 $CaCoO_3$ 、 $LaNiO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $CaNiO_3$ 和 $CaCrO_3$ 之类的陶瓷。

[0023] 通常,最终形成的陶瓷互连层的平均厚度一般小于约 100 微米。其它实施方式使用更薄的陶瓷互连层,例如平均厚度小于约 50 微米,例如小于约 20 微米,或甚至小于约 15 微米。然而,对最终形成的陶瓷互连层的平均厚度有限制,例如不小于约 1.0 微米。

[0024] 再来看图 1 的工艺流程图所示的形成 SOFC 堆的一种方法,该方法继续进行,在步

骤 109 中形成第二电池结构的第一电极,在步骤 111 中形成电解质层,在步骤 113 中形成第二电池结构的第二电极。如同第一电池结构,第二电池结构包括阳极、阴极、以及位于阳极和阴极之间的电解质层。因此,即使不能说完全相同,第二电池结构通常也具有与第一电池结构基本相似的结构和组成。通常,阴极、阳极和电解质材料与用于制备第一电池结构的各组成层的材料相同。具有夹层陶瓷互连层的多个电池结构的形成可以重复进行,形成 3 个、4 个、5 个、6 个或更多个电池的堆。

[0025] 在形成具有夹层陶瓷互连层的第一电池结构和第二电池结构之后,如步骤 115 所示,将各组成层热压在一起,以形成包括第一电池、陶瓷互连层和第二电池的整体化结合的 SOFC 堆。通过将所有层连接在一起并使它们成为整体而将整体化结合的 SOFC 制造成一个整体。通常,热压技术包括通过使用活塞施加的单轴压力,以促进组成层的致密化。在一个实施方式中,形成 SOFC 堆过程中的最大压力不小于约 0.5 兆帕,例如不小于约 3.0 兆帕、5.0 兆帕或 8.0 兆帕。在热压过程中使用的峰值压力可以不同,例如在约 0.5-10.0 兆帕的范围内,例如为 1.0-5.0 兆帕。此外,在压制过程中升高温度有助于层的致密化。在热压过程中施加的温度不小于约 1,050°C,例如不小于约 1,000°C、1,100°C 或 1,200°C。另外,在热压过程中施加的温度可以不大于约 1,800°C,例如不大于约 1,700°C、或 1,600°C,因此在热压过程中最高温度可以在约 1,100°C 至 1,700°C 之间的范围内。在一个实施方式中,可以 1°C / 分钟至 100°C / 分钟的加热速率热压单电池和多电池堆。压制可以进行约 10 分钟至 2 小时,例如 15 分钟至 1 小时。在具体的实施方式中,热压进行 15-45 分钟。

[0026] 热处理可以在还原气氛中进行,或者优选在非还原气氛例如氧化气氛中进行。如果热处理在还原气氛中进行,则随后可以进行氧化步骤。氧化步骤可用于除去通道形成剂和成孔剂。该氧化步骤导致阳极内的一些镍氧化,或各种电极内的线网内的镍的氧化。因此,随后可进行还原步骤。但是,在氧化气氛中进行热压可以减少额外的氧化和还原步骤的数目。此外,热压可以在没有限制模 (restraining die) 的辅助下进行。

[0027] 用于电极 (阳极和阴极) 和电解质 (电解质层和互连层) 的起始陶瓷材料可以是平均直径约为 1 微米的粉末形式。用于电池堆组件的各材料在不加压的情况下恒压煅烧 (部分烧结)。在煅烧后,通过本领域已知的合适的方法如球磨法压碎得到的煅烧块,形成粉末。将粉末过筛至所需的粒度范围。例如,将用于阴极基底的经过煅烧的粉末 (例如 LSM) 过筛至大于约 75 微米但小于约 106 微米的粒度范围。对于阴极功能层,将经过煅烧的粉末过筛至大于约 25 微米但小于约 45 微米的粒度范围。

[0028] 或者,形成阴极功能层的中间层可以由具有特别小的粒度的大部分未团聚粉末形成。例如,平均粒度约为 0.1-10 微米。通常,较为细小的材料的平均粒度不大于约 5 微米。平均粒度在约 0.5 微米至 5 微米范围内的粉末特别合适。

[0029] 对于阳极基底层和阳极功能层,可以将经过煅烧的粉末 (例如 YSZ/氧化镍) 分别过筛至小于约 150 微米和小于约 45 微米的粒度范围。具有功能层和基底层的电极通常由相同的材料形成,并且具有双峰粒度分布或双峰孔径分布。

[0030] 与阴极功能层类似,阳极功能层也可以由具有特别小的粒度的大部分未团聚的粉末形成。例如,平均粒度约为 0.1-10 微米。通常,较为细小的材料的平均粒度不大于约 5 微米。平均粒度在约 0.5 微米至 5 微米范围内的粉末特别合适。

[0031] 2006 年 1 月 9 日提交的美国专利申请 60/757,686 和 2007 年 1 月 9 日提交的美国

专利申请 11/621, 447 中进一步描述了电极的结构, 这两篇专利文献的内容通过参考结合于此。

[0032] 另外, 用于形成电极的粉末可包括具有球形颗粒或非球形颗粒如椭圆形、针形或无规则形状的颗粒、或球形颗粒与非球形颗粒的组分的粉末。特别关于非球形颗粒, 这类颗粒通常具有一个最大的尺度方向, 为了讨论的方便在此称为长度, 因此, 这类非球形颗粒的长度相当于上述的粒度。

[0033] 通常, 最终形成的电极的体积密度不大于约 80%。特别地, 电极可具有更小的体积密度, 例如不大于约 75%, 或不大于约 70%, 或甚至约 65%, 或者更小。显然, 这种低密度 (高孔隙率) 在不使用成孔剂的情况下实现。所得的孔隙在加工过程中原位形成, 平均孔径与平均粒度大致相同或者更小一些。孔隙形状是无规则的, 这与使用成孔剂形成的孔隙不同, 后者通常是球形或其它规则形状。

[0034] 可以将电解质和互连粉末过筛至大于约 0.5 微米但小于约 3.0 微米的粒度范围。通常, 最终形式的互连的体积密度大于或等于约 95%。根据所选择的材料, 按照获得合适密度的需要, 可能需要调节粉末的粒度。通常, 燃料电池堆的电极由比电解质和互连组件明显更粗的 (团聚的或未团聚的) 颗粒组成。为了降低电极的致密化速率, 在热压之前可以使粉末团聚。

[0035] 此外, 在选择合适的材料中, 已经发现烧结应变速率对于电解质和互连应该相似。阳极和阴极的烧结应变速率应该相互接近, 但是它们的烧结应变速率可与电解质和互连的不同。在一个实施方式中, 阳极和阴极的烧结应变速率相互接近, 电解质和互连的烧结应变速率相互接近, 但是不同于阳极和阴极的烧结应变速率。

[0036] 如果随着温度和压力的适当调节, 在热压过程中在 x-y 方向基本没有发生膨胀或收缩, 则说明进行了成功的热压。这表明电池堆中的各层以单向的方式在 z 方向均匀地压制。不匹配材料之间产生应力的问题据信可以通过强制全部在 z 方向发生致密化 (单向) 而解决。适合施加于电池堆的压力值可以通过用应变速率相对于温度作图来确定。所得的图提供了合适的压力曲线与温度 (包括施加最大压力时的温度) 的关系的指导。在热压进行时监控压力的设备的一个例子的描述见 E. Aulbach 等, "Laser-Assisted High-Resolution Loading Dilatometer and Applications," *Experimental Mechanics*, 第 44 卷, 第 1 期, 第 72 页 (2004 年 2 月), 该文献的内容通过参考结合于此。

[0037] 热压形成整体化结合的 SOFC 堆通常通过一次热循环完成。对于本发明, 一次热循环描述了一个温度循环, 其中在初始温度开始处理过程, 在处理室温度回到初始温度时结束处理过程。通常, 初始温度是低温, 例如室温或一般小于 75°C、通常小于 50°C 的温度, 例如室温或约 10-30°C 之间。或者, 初始温度低于煅烧和烧结温度。在一次热循环中进行热压形成整体化结合的 SOFC 堆, 产生独立式、完全整体化的 SOFC 堆。

[0038] 依据一个实施方式, 通过压制生坯陶瓷材料促进具有包含夹层陶瓷互连的电池结构的 SOFC 堆的热压形成。在本领域中, 生坯陶瓷材料通常理解为还没有经历热处理 (通常指烧结) 以达到完全致密化的陶瓷材料。因此, 电池结构的各组成层和夹层陶瓷互连层的热压可以采用生坯陶瓷材料如生坯陶瓷粉末进行。在热压过程的一次热循环中, 包括陶瓷互连层在内的 SOFC 堆的各组成层的完全致密化或烧结提高了 SOFC 堆形成的加工效率。依据一个实施方式, 在处理, 陶瓷互连层具有致密的结构, 陶瓷互连层的百分孔隙率不大于

约 5.0 体积%。因此,最终的陶瓷互连层的孔隙率可以更低,例如不大于约 3.0 体积%,2.0 体积%或 1.0 体积%。而且,在进行热压后,所形成的陶瓷互连层的厚度通常不大于约 100 微米。依据一个实施方式,陶瓷互连层的厚度不大于约 75 微米,例如不大于约 50 微米、40 微米、30 微米,或者不大于 20 微米。

[0039] 除了通过单循环热压形成致密的陶瓷互连层外,加压和高温处理的组合有助于形成高温结合区。参看图 2,显示了通过上述热压技术形成的 SOFC 堆 200 的具体实施方式。如图所示,SOFC 堆 200 具有第一电池结构 202、第二电池结构 204 和位于两者之间的夹层陶瓷互连层 206。依据上述实施方式所描述的,第一电池结构 202 包括第一电极层 208、电解质层 210 和第二电极层 212。第二电池结构 204 包括第一电极层 214、电解质层 216 和第二电极层 218。显然,图 2 显示了沿着陶瓷互连层 206 和第一电池结构 202 的第二电极层 212 的界面区的第一高温结合区 220。

[0040] 图 2 还显示了沿着陶瓷互连层 206 和第二电池结构 204 的第二电极层 222 的界面区的第二高温结合区 222。第一高温结合区 220 和第二高温结合区 222 通常是扩散结合,其中两个相邻层的材料物质在热压处理的压力和高温下相互扩散到对方的层中。

[0041] 通常,沿着陶瓷互连层 206 的界面区形成扩散区的高温结合区 220 和 222 的平均厚度至少约为 10 微米。在一个实施方式中,扩散区的平均厚度不小于约 25 微米,例如不小于约 50 微米,或不小于约 75 微米,或甚至不小于约 100 微米。根据陶瓷互连层 206 的厚度,扩散区的平均厚度不大于约 300 微米。

[0042] 还指出 SOFC 堆的各层通常具有与原料粒度相比截然不同的粒度。这种区别可以是一个数量级上的差别,甚至更大。在常规的无压烧结方法中,这种结构往往在层界面处开裂,本发明所述的热压已经克服了该问题,产生完整、可用的 SOFC 堆。

[0043] 形成高温结合区有利于形成具有整体结合的电池结构的独立式 SOFC 堆,而不需要使用陶瓷胶水、密封剂或粘合剂。另外,通过陶瓷互连层的高温结合形成具有整体结合的电池结构的 SOFC 堆是特别有意义的,可以产生一般不需要使用密封剂、焊料或其它外部粘合剂来获得结构完整性的扩散结合的结构。也就是说,通过高温 / 高压处理实现的扩散结合在依赖于低温处理的结构中通常是不存在的,所述低温处理使用粘合剂由预烧结的(即非生坯)组成层形成结构。而且,依据本发明的实施方式形成 SOFC 堆有利于生成具有所需的构造和尺寸的成形堆,例如大致直的边和壁,几乎或完全不需要后期机械加工。

[0044] 以上公开的主题事项应该理解为说明性的而非限制性的,我们希望所附的权利要求涵盖所有的这些修改、提高和其它落在本发明实质范围内的实施方式。因此,在法律所允许的最大程度上,本发明的范围将由所附权利要求及其等同要求的被允许的最广义的解释来确定,并且不受以上的详细描述的限制和约束。

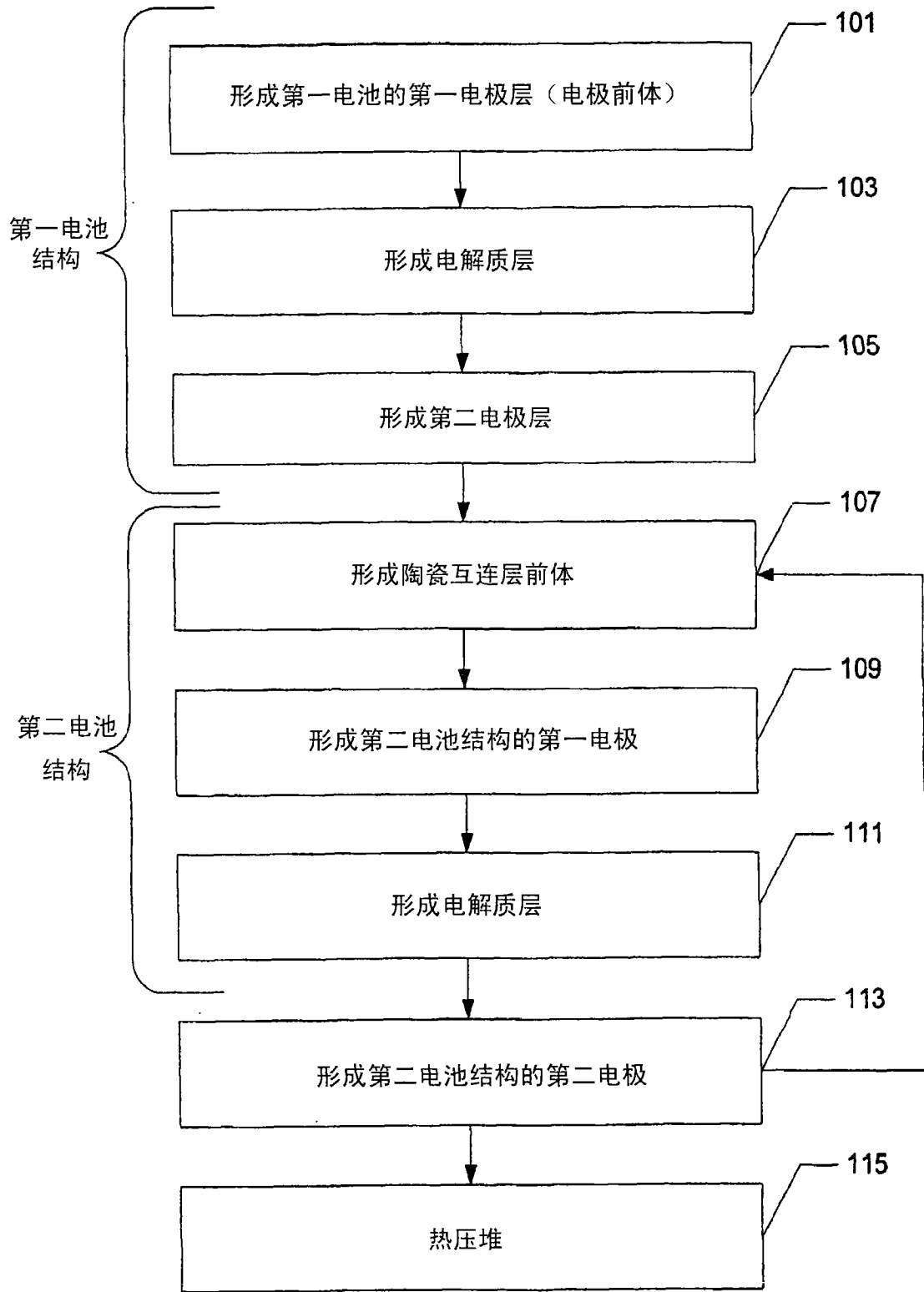


图 1

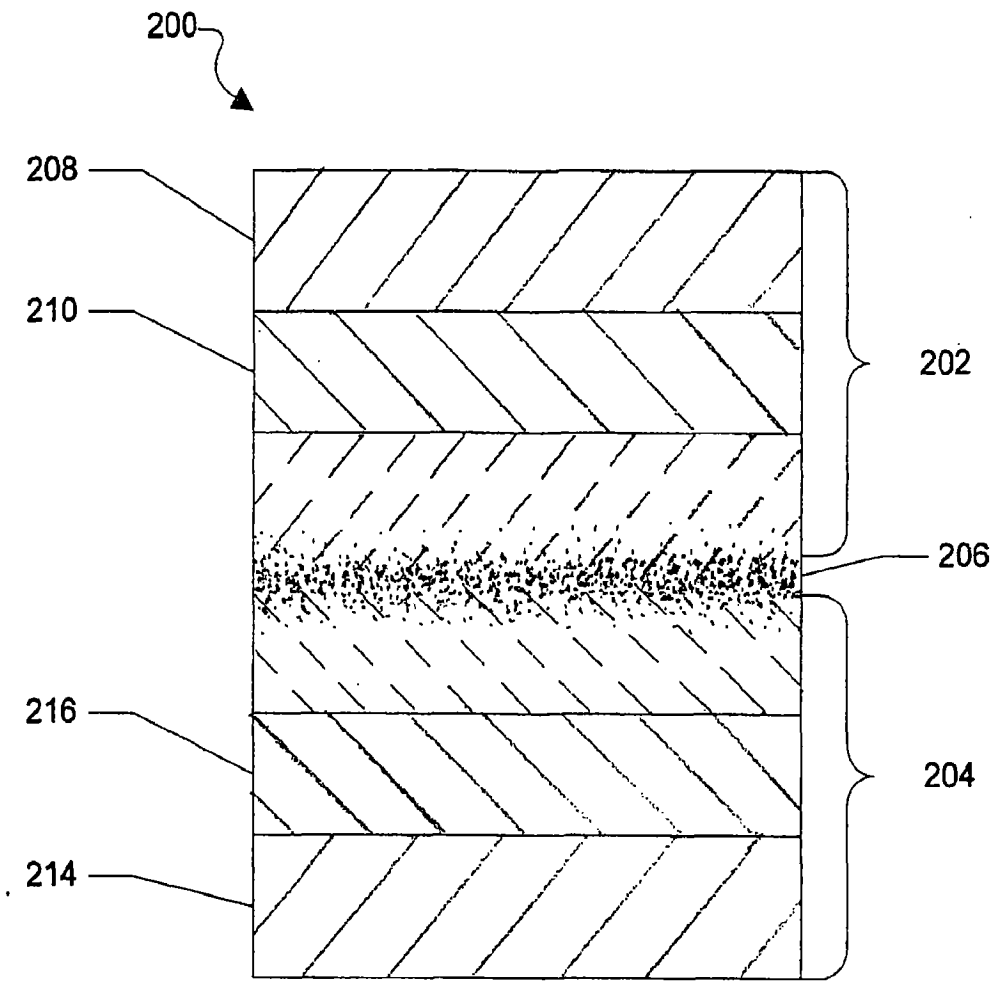


图 2