

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610030223.8

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年1月28日

[11] 授权公告号 CN 100456544C

[22] 申请日 2006.8.18

[21] 申请号 200610030223.8

[73] 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所  
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

[72] 发明人 王绍荣 曹佳弟 钱继勤 王振荣  
温廷珺

[56] 参考文献

CN1697229A 2005.11.16

JP2004-55326A 2004.2.19

JP2001-283877A 2001.10.12

JP2002-134131A 2002.5.10

JP2001-176518A 2001.6.29

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
代理人 潘振甦

权利要求书3页 说明书6页 附图2页

[54] 发明名称

固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种固体氧化物燃料电池(SOFC)的阳极支撑固体电解质复合膜,所述的阳极支撑固体电解质膜是由NiO-YSZ(3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂的四方多晶氧化锆和8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>全稳定的立方氧化锆)阳极支撑层、NiO-SSZ(9mol%氧化钐全稳定的氧化锆)阳极活性层、SSZ(9mol%氧化钐全稳定的氧化锆)固体电解质层和CGO(掺杂20mol%钐的氧化铈)中间层等四层组成,本发明的最大优点是采用多层流延和共烧结方法制备复合膜,设备和工艺简单,容易控制,且较易实现自动化和规模化生产。本发明制得的大面积、所需厚度且平整的阳极支撑电解质多层复合膜具有多种功能,可以保证较好的固体氧化物燃料电池的性能,因此特别适用于平板型固体氧化物燃料电池制备,具有良好的产业化前景。

1、固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜，依次由阳极支撑层、阳极活性层、固体电解质层和中间层组成，其特征在于：

(1) 所述的阳极支撑层组成为 NiO-YSZ，其中 NiO 在 NiO-YSZ 混合物中的质量百分含量为 30-70%，YSZ 则是由 3 mol%  $Y_2O_3$  部分稳定的四方多晶氧化锆和 8mol%  $Y_2O_3$  全稳定的立方氧化锆组成，在阳极支撑层中的质量百分含量依次为 10-30%和 20-40%；

(2) 所述的阳极活性层组成为 NiO-SSZ，其中 NiO 在 NiO-SSZ 混合物中的质量百分含量为 40-70%，SSZ 为 9mol%氧化钪全稳定的氧化锆，在所述的阳极活性层中的质量百分含量为 60-30%；

(3) 所述的固体电解质层的组成为 9mol%氧化钪全稳定的氧化锆；

(4) 所述的中间层的组成为掺杂 20mol%钆的氧化铈。

2、按权利要求 1 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜，其特征在于中间层厚度为 15-20 $\mu$ m，固体电解质层厚度为 15-20 $\mu$ m，阳极活性层厚度为 10-15 $\mu$ m，阳极支撑层厚度为 600-700 $\mu$ m。

3、按权利要求 1 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜，其特征在于制成的复合膜的面积大于 100mm $\times$ 100mm。

4、制备如权利要求 1、2 或 3 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的方法，其特征在于制备步骤是：

第一步，分别按权利要求 1 所述的四个层的组成依次称取四个层的粉料；

第二步，将四个层的粉料依次加入丁酮和乙醇混合溶剂和分散剂，分别用行星式球磨机在 300-500 转/分的可控条件下，球磨 1-3 小时混匀制成浆料，其中丁酮和乙醇的质量比为 2: 1，分散剂为三乙醇胺，阳极支撑层溶液中加入质量百分含量为 1-5%的三乙醇胺，而在其他三个层的溶液中加入质量百分含量为 3-7%的三乙醇胺，加入量均以固体混合物为基准的；

第三步，在第二步制成的浆料中再加入塑性剂和粘结剂，再分别用行星式球磨机在 300-500 转/分的条件下，再次球磨 1-3 小时制成均匀浆料；其中，在阳极支撑层浆料中加入质量百分含量为 4-8%的邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇 200 两种塑性剂和质量百分含量为 6-16%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂；在阳极活性层和固体电解质层浆料中加入质量百分含量为 6-10%的邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇 200 塑性剂和质量百分含量为 3-7%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂；在中间层浆料中加入质量百分含量为 6-10%的邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇 200 塑性剂和质量百分含量为 8-12%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂；以上所述的塑性剂和粘结剂的加入量均以固体混合物为基准的；

第四步，将上述四种混匀的浆料分别经 60-80 目筛网过筛和真空除气处理后，在流延机上按所需厚度调好刮刀高度依次逐层流延中间层、固体电解质层、阳极活性层和阳极支撑层制成复合膜素坯，从而制得所需厚度的复合素坯膜；其中中间层的刮刀刀高为 0.04-0.12mm，固体电解质层的刮刀刀高为 0.08-0.16mm，阳极活性层的刮刀刀高为 0.10-0.20mm，阳极支撑层的刮刀刀高为 2.6-3.8mm；

第五步，将干燥后的复合膜素坯切割成所需的尺寸面积，采用多孔氧化铝压板—复合膜素坯—多孔氧化铝压板似“三明治式”结构放在马弗炉中共烧，在 600 和 1400-1500℃分别保温 2-6h,使排塑和烧结一次完成，然后以 80-100℃/h 速率降温至 700℃后，自然降温。

5、按权利要求 4 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法，其特征在于所述的 NiO 为  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  经 800℃分解而制得的，平均粒径为 2.0-3.0 $\mu\text{m}$ 。

6、按权利要求 4 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法，其特征在于 3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的四方多晶氧化锆平均粒径为 0.5-0.8 $\mu\text{m}$ ；8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$  全稳定的立方氧化锆粒径为 0.2-0.4 $\mu\text{m}$ 。

7、按权利要求 4 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法，其特征在于所述的阳极支撑层浆料中聚乙烯醇缩丁醛是

分二次加入的。

8、按权利要求 4 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法，其特征在于烧结时使用的多孔氧化铝压板的气孔率为 50-60%。

9、按权利要求 4 所述的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法，其特征在于烧结时的升温速率为 30-150°C/h。

## 固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜及制备方法

### 技术领域

本发明涉及用固体氧化物燃料电池（SOFC）的大面积阳极支撑型电解质复合膜及多层流延法的制备方法，属于固体燃料电池中的材料制备工艺领域。

### 背景技术

SOFC 是将化学能直接转化为电能的高效全固态电化学能量转换装置。其发电的电能损耗主要集中在电解质材料的内阻损耗。为了提高电池的电流密度和功率密度，又能降低电池的工作温度，在选择高电导率新型电解质材料的同时，必须采用电解质的薄膜化制备工艺。众所周知，陶瓷薄膜化的制备工艺很多，如空气等离子喷涂（APS）、电化学气相沉积(EVD)等制备方法尽管可以成型烧结一步到位，但因设备价格昂贵，制作成本高而难以推广应用。流延法则由于工艺简单、成本低廉是最适于制作大面积、多层结构的薄平陶瓷材料的工艺方法，对平板型中温固体氧化物燃料电池规模化生产具有广阔的市场前景。在固体氧化物燃料电池领域，有文献报道两层流延的一些研究，他们是先流延一层电解质然后再流延一层阳极支撑层[Seungdo Park, Raymond J. Gorte and John M. Vohs, Tape Cast Solid Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbons, Journal of The Electrochemical Society, 2001: A443-A444]，但国内外目前还没有看到有关三层（包括三层）以上流延法制备复合膜的报道，而三层流延共烧然后再浸渍中间层的工艺由于多了一步烧结工艺，相对来说成本也增加了，且浸渍的中间层很难烧结，导致其与电解质的结合较差，而且这种工艺不适合规模化生产。

## 发明内容

针对现状,本发明的目的是提供一种简单实用而且具有良好电化学性能的固体氧化物燃料电池的阳极支撑型固体电解质复合膜及其制作方法。

本发明所提供的阳极支撑型固体电解质复合膜依次由阳极支撑层、阳极活性层、固体电解质层和中间层四层组成,且这四层通过流延而制成的,复合膜的面积为  $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ ,厚度  $0.5\text{-}1.0\text{mm}$ ,且可控制的。

所述的阳极支撑层组成为 NiO-YSZ,其中 NiO 在 NiO-YSZ 混合物中的质量百分含量为  $30\text{-}70\text{wt}\%$ ,YSZ 则是由  $3\text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的四方多晶氧化锆和  $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  全稳定的立方氧化锆组成,在阳极支撑层中的质量百分含量依次为  $10\text{-}30\text{wt}\%$ 和  $20\text{-}40\text{wt}\%$ ;

所述的阳极活性层组成为 NiO-SSZ,其中 NiO 在 NiO-SSZ 混合物中的质量百分含量为  $40\text{-}70\text{wt}\%$ ,SSZ 为  $9\text{mol}\%$ 氧化钪全稳定的氧化锆,在所述的阳极活性层中的质量百分含量为  $60\text{-}30\text{wt}\%$ ;

所述的固体电解质膜的组成为  $9\text{mol}\%$ 氧化钪全稳定的氧化锆;

所述的中间层膜的组成为掺杂  $20\text{mol}\%$ 钆的氧化铈。

其中阳极支撑层提供足够的电导率和强度;阳极活性层通过增加三相界面的长度来改善电化学性能;SSZ 电解质在低温下提供比 YSZ 更高的电导率;CGO 中间层亦是电解质层,其主要作用是阻止在阴极烧制过程中以及电池的工作过程中高活性阴极(钙钛矿钴酸盐)与 SSZ 电解质之间的反应。将上述四层材料分别配制成流延浆料,按所需厚度依次流延中间层、电解质层、阳极活性层和阳极支撑层,待干燥后将多层素坯膜在  $1450^\circ\text{C}$ 下共烧结,制成的复合膜尺寸可以大于  $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ ,其中中间层的厚度  $10\text{-}15\mu\text{m}$ ,电解质层厚度  $15\text{-}20\mu\text{m}$ ,阳极活性层厚度  $10\text{-}15\mu\text{m}$ ,阳极支撑层厚度  $600\text{-}700\mu\text{m}$ 。(四层流延复合膜的断面示意图如图 2)

本发明所述的阳极支撑型固体电解质复合膜的制备方法是:

第一步,分别按上述的四层膜的组成依次制取四层膜的粉料,其中 3Y-TZP, 8YSZ 和 CGO 粉料为市售的,如 8YSZ 为 TOSOH 供应, NiO 为黑

色  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  经  $800^\circ\text{C}$  分解得到的。8YSZ 粉料的平均粒径是  $0.2\text{-}0.4\mu\text{m}$ ，3Y-TZP 粉料的平均粒径是  $0.5\text{-}0.8\mu\text{m}$ ，NiO 粉料的平均粒径是  $2.0\text{-}3.0\mu\text{m}$ 。SSZ 为  $9\text{mol}\%$ 氧化钪。全稳定的氧化锆，其制作方法与全稳定 8YSZ 相同，文献上均有其制备方法的报道。

第二步，将四层复合膜的粉料依次加入丁酮和乙醇混合溶剂和分散剂，分别用行星式球磨机在  $300\text{-}500$  转/分的可控条件下，球磨  $1\text{-}3$  小时混匀制成浆料，其中丁酮和乙醇的质量比为  $2:1$ ，分散剂为三乙醇胺 (TEA)，阳极支撑层溶液中加入  $1\text{-}5\text{wt}\%$ TEA，而在其他三种复合膜溶液中加入  $3\text{-}7\text{wt}\%$ TEA，这里加入的量均以固体混合物为基准。

第三步，在第二步制成的浆料中再加入塑性剂和粘结剂，再分别用行星式球磨机在  $300\text{-}500$  转/分的可控条件下，再次球磨  $1\text{-}3$  小时制成均匀浆料；其中，在阳极支撑层浆料中加入  $4\text{-}8\text{wt}\%$ 邻苯二甲酸二丁酯 (简称 DOP) 和聚乙二醇 200 (简称 PEG) 两种塑性剂和  $6\text{-}16\text{wt}\%$ 聚乙烯醇缩丁醛 (简称 PVB) 粘结剂；由于 PVB 加的量较大，所以要分两次加入；在阳极活性层和固体电解质层浆料中加入  $6\text{-}10\text{wt}\%$ 邻苯二甲酸二丁酯 (DOP) 和聚乙二醇 200 (PEG) 塑性剂和  $3\text{-}7\text{wt}\%$ 聚乙烯醇缩丁醛 (简称 PVB) 粘结剂；在中间层浆料中加入  $6\text{-}10\text{wt}\%$ 邻苯二甲酸二丁酯 (DOP) 和聚乙二醇 200 (PEG) 塑性剂和  $8\text{-}12\text{wt}\%$ 聚乙烯醇缩丁醛 (简称 PVB) 粘结剂；以上所述的塑性剂和粘结剂的加入量均以固体混合物为基准的。

第四步，将上述四种混匀的浆料分别经  $60\text{-}80$  目筛网过筛和真空除气处理后，即可在流延机上按所需厚度调好刮刀高度依次逐层流延中间层、电解质、阳极活性层和阳极支撑层制成复合膜素坯，从而制得所需厚度的复合素坯膜，其中中间层的刮刀刀高为  $0.04\text{-}0.12\text{mm}$ ，电解质层的刮刀刀高为  $0.08\text{-}0.16\text{mm}$ ，阳极活性层的刮刀刀高为  $0.10\text{-}0.20\text{mm}$ ，阳极支撑层的刮刀刀高为  $2.6\text{-}3.8\text{mm}$ 。

第五步，将干燥后的复合膜素坯切割成所需的尺寸面积采用多孔氧化铝压板—复合膜素坯—多孔氧化铝压板似“三明治式”结构放在马弗炉中共烧，

在 600 和 1400-1500℃ 分别保温 2-6h,使排塑和烧结一次完成,然后以 80-100℃/h 速率降温至 700℃后,自然降温;升温时速率为 30-150℃/h。

将烧结后的复合膜涂上 LSCF 阴极在 1100℃ 烧结制成固体氧化物燃料电池后进行性能测试。测试条件为:以 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 为燃料,工作温度为 800℃ 和 850℃,复合膜烧结温度为 1450℃,它们的性能如表 1 所示。从表中可看出,采用本发明提供的四层流延法制备的单电池性能优于三层流延+浸渍中间层制备的单电池的性能。

表 1 不同复合膜构成的性能比较

复合膜类型	三层流延+浸渍中间层		四层流延	
	800℃	850℃	800℃	850℃
工作温度(℃)	800℃	850℃	800℃	850℃
开路电压(V)	1.092	1.081	1.084	1.079
最大输出功率密度	82mw/cm <sup>2</sup>	174 mw/cm <sup>2</sup>	355 mw/cm <sup>2</sup>	512 mw/cm <sup>2</sup>

由此可见本发明的优点在于:

1、工艺简单效率高。可实行批量生产且能方便地调整流延机刮刀高度来控制膜的厚度。

2、效率高。可实行批量生产。

3、复合膜质量好。已研制出平整的符合 SOFC 使用要求的阳极支撑电解质复合膜。

4、性能好。四层流延法制备的单电池性能优于三层流延+浸渍中间层制备的单电池的性能。

### 附图说明

图 1 为本发明提供的复合膜素坯烧结采用的“三明治式”多孔板结构的示意图

图 2 为本发明提供的阳极支撑型四层流延复合膜的断面示意图

图 3 为本发明提供的三层流延+浸渍中间层复合膜涂上阴极发电后的单



## 电池的 SEM 照片

(a) 固体电解层和中间层；(b) 阳极支撑层和中间层

图 4 为本发明提供的四层流延共烧复合膜涂上阴极发电后的单电池的 SEM 照片

(a) 中间层和固体电解质层；(b) 阳极支撑层；(c) 阳极活性层

## 具体实施方式

下面通过具体实施例描述，进一步说明本发明实质性的特点和显著的进步。

### 实施例 1

多层流延法制造大面积阳极支撑型电解质复合膜素坯制备

分别称取 45g8YSZ 为 TOSOH (商业) 8%氧化钇全稳定的氧化锆、30g 国产的 3 mol%  $Y_2O_3$  掺杂的四方多晶氧化锆 (3Y-TZP) 和 75gNiO 为黑色  $Ni_2O_3$  经 800℃分解得到的阳极支撑层混合粉料；称取电解质粉料 9mol%氧化钇全稳定的氧化锆 (自制) 20g；称取国产中间层粉料 CGO 为掺杂 20mol% 钇的氧化铈 20g，称取阳极活性层粉料 NiO-SSZ 的混合物 22g，再分别配上丁酮和乙醇 (按 2:1 质量比) 混合溶剂，对于阳极支撑层加约 3wt%三乙醇胺分散剂，对于中间层、电解质和阳极活性层分别加约 5wt%三乙醇胺分散剂，分别用行星式球磨机在 400 转/分可控条件下球磨 1 小时混匀。然后对于阳极支撑层再配上约 7wt%邻苯二甲酸二丁酯和聚乙烯醇 200 两种塑性剂以及约 10wt%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂，对于中间层再配上约 8wt%邻苯二甲酸二丁酯和聚乙烯醇 200 两种塑性剂以及约 10wt%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂，对于电解质层再配上约 8wt%邻苯二甲酸二丁酯和聚乙烯醇 200 两种塑性剂以及约 4wt%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂，对于阳极活性层再配上约 8wt%邻苯二甲酸二丁酯和聚乙烯醇 200 两种塑性剂以及约 6wt%的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂，再分别用行星式球磨机在 400 转/分可控条件下再球磨 2 小时混匀。经 80 目及 60 目筛网过筛和真空除气处理后，在流延机上按调好的刮刀高度

依次逐层流延制成复合膜素坯。

### 实施例 2

#### 多层流延法制造大面积阳极支撑型电解质复合膜烧成

将干燥后的复合膜素坯切割成所需的尺寸面积采用多孔氧化铝压板—复合膜素坯—多孔氧化铝压板这种类似“三明治式”结构放在马弗炉中共烧，其中多孔氧化铝压板的气孔率为 50-60%，以 30℃/h 速率升温至 600℃保温 2h,然后以 120℃/h 速率升温至 1450℃保温 4h，再以 80℃/h 速率降温至 700℃后自然降温，使排塑和烧结一次完成。

### 实施例 3

四层流延和三层流延+浸渍中间层复合膜涂上阴极发电后的单电池的 SEM 照片比较

由图 3 和图 4 可以看出，四层流延共烧复合膜涂上阴极发电后中间层与电解质层的结合很好，而且中间层的烧结很好，做完发电后基本上没有分层，而三层流延+浸渍中间层复合膜涂上阴极发电后明显看出中间层与电解质层结合不是很好，最主要的问题是中间层几乎没有烧结所以就不能起到阻止阴极与 SSZ 电解质层之间反应的作用，这就是导致电池性能不好的主要原因。

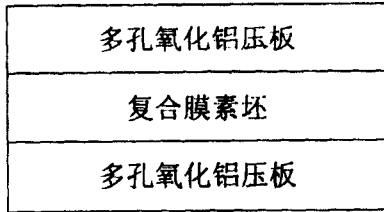


图 1

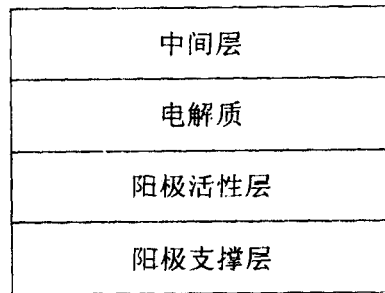


图 2

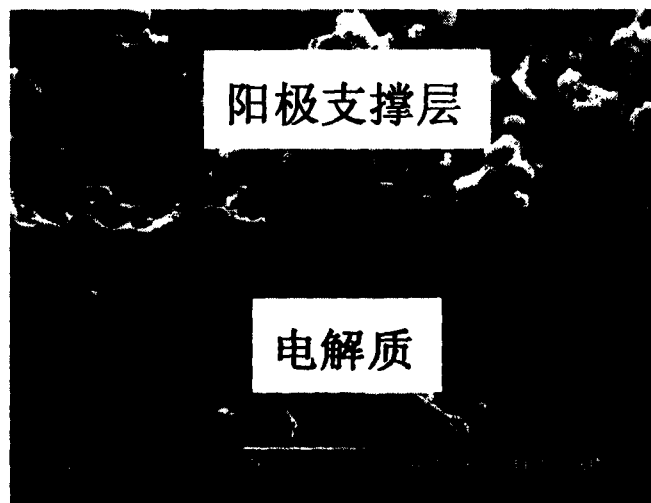
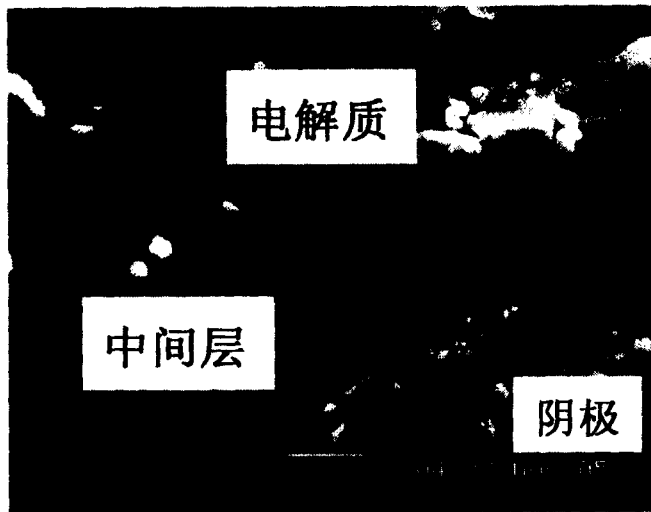
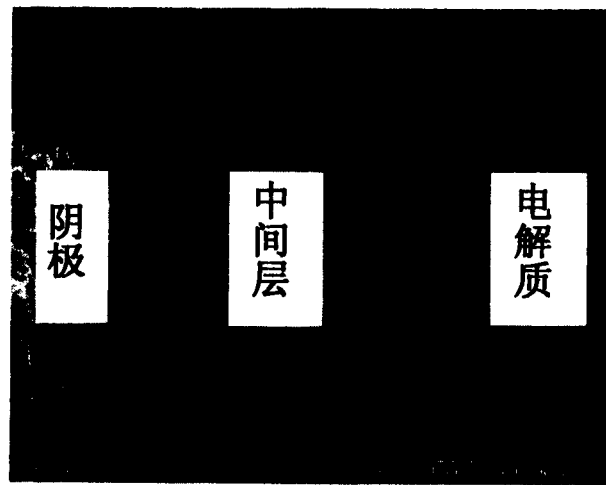


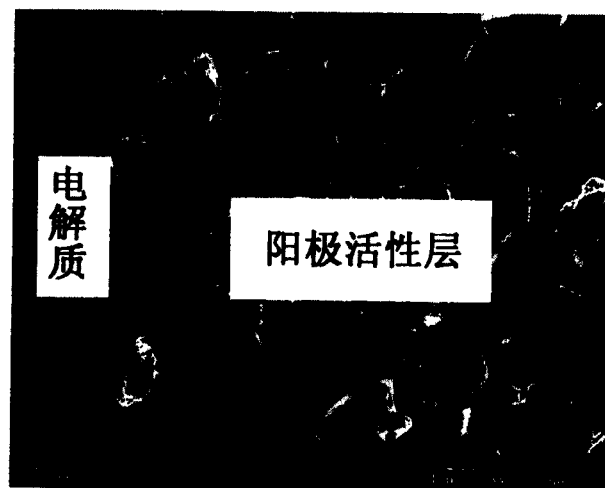
图 3



(a)



(b)



(c)

图 4