

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710011260.9

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月12日

[11] 公开号 CN 101304093A

[22] 申请日 2007.5.11

[21] 申请号 200710011260.9

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

[72] 发明人 程谟杰 杨敏 董永来

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 马驰 周秀梅

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称

一种低温固体氧化物燃料电池三合一组件
MEA 及其制备

[57] 摘要

一种低温固体氧化物燃料电池三合一组件 MEA 及其制备, 包括阳极基底, 电解质隔膜层和阴极, 在电解质隔膜层和阴极之间设置有钙钛矿型复合氧化物过渡层。通过该方法制备的低温固体氧化物燃料电池, 比其他条件一样但未加隔层的电池性能可提高 30% 以上。

1. 一种低温固体氧化物燃料电池三合一组件 MEA, 包括阳极基底(1), 电解质隔膜层(2)和阴极(4), 其特征在于: 在电解质隔膜层(2)和阴极之间设置有钙钛矿型复合氧化物过渡层(3)。

2. 按照权利要求1所述三合一组件 MEA, 其特征在于: 所述钙钛矿型复合氧化物为

$(Ln_{1-x}A_x)_{1-y}Mn_yO_{3+\delta}$, 其中 $Ln=La, Nd$ 或 Pr , $A=Sr$ 或 Ca , $0<x<1$, $0<y\leq 1$, $0\leq\delta<1$;

$Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3+\delta}$, 其中 $Ln=La, Sm, Nd, Gd$ 或 Dy , $0<x<1$, $0<y\leq 1$, $0\leq\delta<1$;

$Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$, 其中 $0<x<1$, $0<y<1$;

或 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3+\delta}$, 其中 $0<x<1$, $0<y<1$, $0<\delta<1$ 中的一种构成。

3. 按照权利要求1所述三合一组件 MEA, 其特征在于: 所述过渡层(3)厚度控制在 20 纳米 - 5 微米之间。

4. 按照权利要求1所述三合一组件 MEA, 其特征在于: 所述过渡层(3)最佳厚度控制在 30 纳米 - 2 微米之间。

5. 按照权利要求1所述三合一组件 MEA, 其特征在于: 所述阳极的制备材料为金属复合陶瓷, 其中金属催化剂为 $Ni, Co, Cu, Rh, Fe, Pt, Pd, Mo$ 和/或 Ti ; 氧化物为 $Sm_xCe_{1-x}O_2, Gd_xCe_{1-x}O_2, Y_xCe_{1-x}O_2, La_xCe_{1-x}O_2, Y_2O_3$ 稳定的 ZrO_2 和/或 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 , 其中 $0<x<1$; 其厚度可为 200 微米-5 毫米;

电解质隔膜层为稀土氧化物掺杂的 CeO_2 基电解质, 厚度为 10~100 微米;

阴极可由纯阴极材料构成或由阴极材料与电解质组成的复合阴极构成, 其中, 阴极材料的重量百分比含量为 $>50\%$; 阴极材料为 $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$ 或 $Sm_xSr_{1-x}CoO_3$, 其中 $0<x<1$, $0<y<1$, 其厚度可为 10~70 微米。

6. 按照权利要求5所述三合一组件 MEA, 其特征在于: 所述稀土氧化物为 Sm_2O_3, Gd_2O_3 或 Y_2O_3 , 其于 CeO_2 基中的掺杂量为摩尔百分含量 5~50%。

7. 一种权利要求1所述三合一组件 MEA 的制备方法, 其特征在于: 可采用常规的无机膜制备方法制备 MEA 的阳极基底、电解质隔膜层和阴极, 同时采用常规的无机膜制备方法在电解质隔膜层和阴极之间引入钙钛矿型复合氧化物过渡层, 钙钛矿型复合氧化物过渡层可以是致密的, 也可以是多孔的, 但其制备温度低于致密的电解质隔膜层, 一般低 100 - 500 °C, 钙钛矿型复合氧化物过渡层的烧结温度为 1000 - 1400 °C。

8. 按照权利要求7所述三合一组件 MEA 的制备方法, 其特征在于: 所述常规的无机膜制备方法为干压法、刮膜法、丝网印刷法、涂敷法、流延法、气相沉积法、等离子喷涂或磁控溅射法。

一种低温固体氧化物燃料电池三合一组件 MEA 及其制备

技术领域

本发明涉及固体氧化物燃料电池领域，具体说是一种带钙钛矿型复合氧化物过渡层结构的高性能低温固体氧化物燃料电池（工作温度 500 – 650 °C）三合一组件 MEA 及其制备方法。

背景技术

固体氧化物燃料电池是将化学能直接转化成电能的能量转换装置，采用全固态结构，具有发电效率高、应用范围广的特点，是理想的分散发电和集中电站技术，也可以应用于车辆辅助电源、便携式电源等。为了减小制造成本，提高可靠性，缩短启动时间，将固体氧化物燃料电池的操作温度降低至 500 – 650 °C 的低温固体氧化物燃料电池成为国内外研发的重点。但是，目前所使用的低温阴极材料，如 $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$ (BSCF) ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $Sm_xSr_{1-x}CoO_3$ (SSC) ($0 < x < 1$) 等，其烧结活性较高，在通常阴极焙烧温度下 (1100 - 1200 °C)，极易烧结致密而降低阴极的孔隙率，阻碍氧的扩散传递及电催化还原活性。降低其焙烧温度虽然能保持一定的孔隙率，但是同时会造成阴极与电解质结合不牢，极易剥落；阴极与电解质之间的界面电阻增大。目前的电池制备技术获得的 20 微米电解质厚度的低温固体氧化物燃料电池，其欧姆电阻达到 $0.2 \Omega \cdot cm^2 - 0.45 \Omega \cdot cm^2$ ，要远高于电解质欧姆电阻的理论值，因此在很大程度上影响了电池的输出功率。在低温操作条件下，电解质与阴极之间的界面电阻已经成为影响低温固体氧化物燃料电池性能的主要因素之一。

发明内容

为了解决低温固体氧化物燃料电池中电解质与阴极之间界面电阻较大的问题，本发明的目的在于提供一种带钙钛矿型复合氧化物过渡层结构的低温固体氧化物燃料电池及其制备方法，通过在电解质与阴极之间引入一层由钙钛矿型复合氧化物材料构成的过渡层，来促进电解质与阴极之间的有效接触，降低电解质/阴极之间的界面电阻，从而有效提高电池的输出功率。

为达到以上目的，本发明采用的技术方案为：

一种低温固体氧化物燃料电池（工作温度 500 – 650 °C）三合一组件 MEA，包括阳极基底，电解质隔膜层和阴极，在电解质隔膜层和阴极之间设置有钙钛矿型复合氧化物过渡层；即在电解质膜与阴极接触的一侧加一层钙钛矿型复合氧化物材料构成的过渡层，通过调节该过渡层的材料、厚度及焙烧温度，来促进电解质与阴极之间的有效接触，降低界面电阻。

所述钙钛矿型复合氧化物为

$(Ln_{1-x}A_x)_{1-y}Mn_yO_{3+\delta}$ ，其中 $Ln=La$ 、 Nd 或 Pr ， $A=Sr$ 或 Ca ， $0 < x < 1$ ， $0 < y$

$\leq 1, 0 \leq \delta < 1$;

$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, 其中 $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}$ 或 Dy , $0 < x < 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq \delta < 1$;

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF), 其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1$;

或 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, 其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < \delta < 1$ 中的一种构成。

所述过渡层厚度控制在 20 纳米—5 微米之间, 最好为 30 纳米—2 微米。

所述阳极的制作材料可为金属复合陶瓷, 其中金属催化剂为 Ni、Co、Cu、Rh、Fe、Pt、Pd、Mo 和/或 Ti; 氧化物为 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (SDC)、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (GDC)、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (YDC)、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (LDC)、 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 和/或 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ), 其中 $0 < x < 1$; 其厚度可为 300 微米—1 毫米;

电解质隔膜层为 $\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ 等稀土氧化物掺杂的 CeO_2 基电解质, 其于 CeO_2 基中的掺杂量为摩尔百分含量 5—50%, 其合成方法可采用共沉淀法、水热合成法、柠檬酸法、燃烧法和甘氨酸法; 钙钛矿型复合氧化物材料构成的隔膜层可采用干压法、刮膜法、丝网印刷法、涂敷法、流延法、气相沉积法、等离子喷涂法、磁控溅射等方法制备, 其厚度在 10—60 微米;

阴极可由纯阴极材料构成或由阴极材料与电解质组成的复合阴极构成, 其中, 阴极材料的重量百分比含量为 $>50\%$; 所述阴极材料为 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (BSCF) 或 $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ (SSC), 其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1$, 其厚度可为 10—70 微米。

三合一组件 MEA 的制备: 可采用常规的无机膜制备方法制备 MEA 的阳极基底、电解质隔膜层和阴极, 同时采用常规的无机膜制备方法在电解质隔膜层和阴极之间引入钙钛矿型复合氧化物过渡层, 钙钛矿型复合氧化物过渡层可以是致密的, 也可以是多孔的, 但其制备温度低于致密的电解质隔膜层, 一般低 100—500 °C, 钙钛矿型复合氧化物过渡层的烧结温度为 1000—1400 °C; 所述常规的无机膜制备方法为干压法、刮膜法、丝网印刷法、涂敷法、流延法、气相沉积法、等离子喷涂或磁控溅射法。

具体如: 通过常用技术制备阳极/电解质组件; 将粒径在 2 纳米至 0.1 微米的钙钛矿型复合氧化物过渡层材料与粘结剂均匀混合, 配成浆料, 通过流延法、丝网印刷法、涂敷法将其制备在电解质与阴极接触的一侧, 或将钙钛矿型复合氧化物过渡层材料通过气相沉积法、等离子喷涂、磁控溅射等方法将其制备在电解质与阴极接触的一侧。过渡层的厚度控制在 20 纳米—5 微米之间, 烧结温度控制在 1000—1400 °C, 然后在过渡层上制备阴极。通过该方法制备的低温固体氧化物燃料电池, 比其他条件一样但未加隔层的电池性能可提高 30% 以上。

本发明的优良效果在于:

通过在低温电解质与低温阴极之间引入一层由钙钛矿型复合氧化物材料构成的过渡层来改善电解质隔膜的表面结构, 该过渡层既与电解质紧密

结合，又可嵌入阴极中，可促进电解质与阴极的接触。

1. 本发明的低温固体氧化物燃料电池的制备工艺简单，可采用多种制膜技术。如：干压法、刮膜法、丝网印刷法、涂敷法、流延法、气相沉积法、等离子喷涂或磁控溅射法。

2. 采用本发明制备的固体氧化物燃料电池，可有效降低电池在低温操作条件下的界面电阻，提高电池效率。本发明在电解质和阴极之间引入钙钛矿型复合氧化物功能过渡层，并通过功能层的二次焙烧，促进电解质与阴极之间的有效接触，降低电解质/阴极之间的界面电阻，改善电解质/阴极之间的接触强度，从而有效提高电池的输出功率。

3. 本发明可用于平板型、管型等多种构型的固体氧化物燃料电池。所述三合一组件 MEA 可用在平板型、管型及其它各种构型的固体氧化物燃料电池中。

4. 本发明适用于多种低温固体氧化物燃料电池应用领域，如便携式电源、分散电源等。

附图说明

附图 1 为带钙钛矿型复合氧化物过渡层的阳极支撑型低温固体氧化物燃料电池的结构示意图。

具体实施方式

实施例 1

以 LSM 为过渡层的平板型低温固体氧化物燃料电池

如图 1 所示为带钙钛矿型复合氧化物过渡层的阳极支撑型低温固体氧化物燃料电池的结构示意图，包括阳极基底 1，钪基电解质隔膜层 2，钙钛矿型复合氧化物过渡层 3 和阴极 4。通过干压法制备 NiO-GDC/GDC 二合一，其中 GDC 电解质采用甘氨酸法合成，二合一 1420 °C 共烧 4 小时，得到阳极/电解质组件。通过流延法在 GDC 电解质一侧制备厚度为 500 纳米的 LSM 过渡层，晾干，在低于烧电解质 120 °C 的温度下焙烧 2 小时，得到多孔的 LSM 过渡层。

采用涂敷法制备 BSCF-GDC 复合阴极，其中 BSCF 含量 70%，在 950 °C 焙烧 2 小时。

以氢气为燃料气，空气为氧化剂，在 500–600 °C 测试电池性能。500 °C 时最大功率密度达到 $0.392 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池性能提高 37.6%；欧姆电阻为 $0.276 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池降低 33%。

实施例 2

以 LSGM 为过渡层的平板型低温固体氧化物燃料电池

通过流延法制备 NiO-SDC/SDC 二合一，其中 SDC 电解质采用柠檬酸法合成，二合一在 1450 °C 共烧 4 小时，得到阳极/电解质组件。通过流延法在 SDC 电解质一侧制备厚度为 0.75 微米的 LSGM 过渡层，晾干，在低

于烧电解质 200 °C 的温度下焙烧 2 小时，得到多孔的 LSGM 过渡层。

采用丝网印刷法制备 BSCF-SDC 复合阴极，其中 BSCF 含量 70%，在 950°C 焙烧 2 小时。

以氢气为燃料气，氧气为氧化剂，在 500 – 600 °C 测试电池性能。600 °C 时最大功率密度达到 $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池性能提高 58.5%。

实施例 3

以 LSCF 为过渡层的平板型低温固体氧化物燃料电池

通过轧膜法制备平板型 NiO-GDC/GDC 二合一并在 1500°C 焙烧，采用喷涂法在电解质一侧制备厚度为 500 纳米 LSCF 过渡层，其中 GDC、LSCF 材料采用柠檬酸法制备，在低于烧电解质 200 °C 的温度下焙烧 1 小时，得到电解质和过渡层均致密的阳极/电解质组件。

采用丝网印刷法制备 BSCF-GDC 复合阴极，其中 BSCF 含量 70%，在 1000°C 焙烧 2 小时。

以氢气为燃料气，空气为氧化剂，在 500 – 600 °C 测试电池性能。500 °C 时最大功率密度达到 $0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池性能提高 31.2%。

实施例 4

以 LSC 为过渡层的平板型低温固体氧化物燃料电池

在一定压力下压制得到平板型 NiO-YDC 阳极，采用流延法在其表面制备 YDC 电解质层，并在 1450 °C 共烧 4 小时，其中 YDC 采用共沉淀法合成。在烧制好的 YDC 一侧采用溅射法制备的 LSC 过渡层，厚度为 1 微米。

采用涂敷法制备 BSCF 阴极，其中 BSCF 含量 100%，在 1000 °C 焙烧 2 小时。

以氢气为燃料气，空气为氧化剂，在 500 – 600 °C 测试电池性能。600 °C 时最大功率密度达到 $0.95 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池性能提高 41.6%。

实施例 5

以 BSCF 为过渡层的管型低温固体氧化物燃料电池

采用挤出成型的方法制备出 NiO-GDC 管型阳极，采用喷涂法在阳极上负载一层 GDC 电解质层，在 1450 °C 共烧结制备出阳极负载电解质膜 NiO-GDC/GDC，其中电解质膜厚度为 20 微米。然后，在室温下 GDC 电解质隔膜的表面溅射一层 BSCF 层，厚度为 200 纳米。

采用丝网印刷法制备 SSC 阴极，其中 SSC 含量 100%，在 1000 °C 焙烧 2 小时。

以氢气为燃料气，空气为氧化剂，在 500 – 600 °C 测试电池性能。600 °C 时最大功率密度达到 $0.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比其他条件一样但未加过渡层的电池性能提高 30.6%。

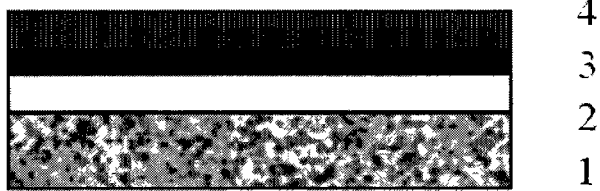


图 1