



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I700857 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105104091

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01M8/126 (2016.01)

H01M8/24 (2016.01)

(30)優先權：2015/02/06 英國

1502032.4

(71)申請人：英商席瑞絲知識產權有限公司(英國) CERES INTELLECTUAL PROPERTY COMPANY LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：鮑恩 亞當 BONE, ADAM (GB)；莉亞 羅伯特 LEAH, ROBERT (GB)；馬休 卡爾 MATTHEWS, CARL (GB)；蘭金 麥克 LANKIN, MIKE (GB)；雷曼 馬夫 裘爾 RAHMAN, MAHFUJUR (GB)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

US 2014/0004446A1

Na Ai et al, "Effect of characteristics of (Sm,Ce)O₂ powder on the fabrication and performance of anode-supported solid oxide fuel cells", Materials Research Bulletin, 29 September 2011.

J.W. Phair et al, "Characteristics of cerium-gadolinium oxide (CGO) suspensions as a function of dispersant and powder properties", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 5 April 2009.

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：12 共 35 頁

(54)名稱

形成電解質之方法 (一)

(57)摘要

一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之製程，該方法包含：a.結合一摻雜的氧化鈾粉體與一燒結助劑以及溶劑，形成一漿體；b.將該漿體施塗於一陽極層上；c.乾燥以形成一生胚電解質；以及d.燒製該生胚電解質，形成一燒結的電解質；其中步驟b.中之漿體包含具有選自於下列之物理特性之摻雜的氧化鈾粉體：雙峰粒徑分佈、BET 表面積在 15-40m²/g 之範圍內、球形形態或其等之組合。以及一種由該方法獲得之電解質、一種包含該電解質之燃料電池以及燃料電池堆，以及一種該燃料於產生電能上之用途。

A process for forming an electrolyte for a metal-supported solid-oxide fuel cell, the process comprising: a. combining a doped-ceria powder with a sintering aid and solvent to form a slurry; b. applying the slurry to an anode layer; c. drying to form a green electrolyte; and d. firing the green electrolyte to form a sintered electrolyte; wherein the slurry in step b. comprises doped-ceria powder with a physical property selected from bimodal particle size distribution, a BET surface area in the range 15 - 40 m²/g, a spherical morphology,

or combinations thereof together with an electrolyte obtained by the process, a fuel cell and fuel cell stack, comprising the electrolyte, and the use of the fuel in the generation of electrical energy.

發明摘要

I700857

※ 申請案號：105104091

※ 申請日：105.02.05

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

形成電解質之方法(一)

ELECTROLYTE FORMING PROCESS

【中文】

一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之製程，該方法包含：

- a. 結合一摻雜的氧化鈰粉體與一燒結助劑以及溶劑，形成一漿體；
- b. 將該漿體施塗於一陽極層上；
- c. 乾燥以形成一生胚電解質；以及
- d. 燒製該生胚電解質，形成一燒結的電解質；

其中步驟b.中之漿體包含具有選自於下列之物理特性之摻雜的氧化鈰粉體：雙峰粒徑分佈、BET表面積在 $15-40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內、球形形態或其等之組合。以及一種由該方法獲得之電解質、一種包含該電解質之燃料電池以及燃料電池堆，以及一種該燃料於產生電能上之用途。

【英文】

A process for forming an electrolyte for a metal-supported solid-oxide fuel cell, the process comprising:

- a. combining a doped-ceria powder with a sintering aid and solvent to form a slurry;
- b. applying the slurry to an anode layer;
- c. drying to form a green electrolyte; and
- d. firing the green electrolyte to form a sintered electrolyte;

wherein the slurry in step b. comprises doped-ceria powder with a physical property selected from bimodal particle size distribution, a BET surface area in the range $15 - 40 \text{ m}^2/\text{g}$, a spherical morphology, or combinations thereof together with an electrolyte obtained by the process, a fuel cell and fuel cell stack, comprising the electrolyte, and the use of the fuel in the generation of electrical energy.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。（無）

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

形成電解質之方法(一)

ELECTROLYTE FORMING PROCESS

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明有關一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之方法，特別是一種用於改善電解質密度之方法。亦描述有關燃料電池、燃料電池堆以及用途。

【先前技術】

發明背景

[0002]固態氧化物燃料電池(SOFC)是一種透過(通常是氫基的)氣體燃料之電化學氧化作用來產生電能之電化學裝置。此裝置是陶瓷基的，且使用導氧離子金屬氧化物衍生的陶瓷作為其之電解質。因為業界已知之陶瓷氧離子導體(最典型的是摻雜的氧化鋯或摻雜的氧化鈾)，在技術上僅論證溫度超過500°C (針對氧化鈾基電解質)或600°C (針對氧化鋯基陶瓷)之相關的離子導電率，所以全部的SOFC均需在高溫下操作。

[0003]電解質是電池中不可或缺的一部分，其在SOFC中具有四個主要功能：

- 容許呈可移動氧離子形式之電流通過陰極(正空氣電極)與陽極(負燃料電極)之間。

- 阻斷會引起電池內部短路之電子形式之電流通過該等電極之間。

- 預防燃料與空氣混合，意指電解質需至少為理論密度的95%，因此沒有連通孔隙，並因此電解質層是不透氣的，以及實質上無缺陷的。

- 某些電池，諸如GB 2,368,450中所界定之申請者的電池，藉由粘附至繞著電極中之一者(名義上陽極)之金屬基材，提供一氣密封邊，用以防止電池電化學反應附近的燃料側反應物與氧化劑側反應物混合。

[0004]傳統上，SOFC為全陶瓷裝置，電解質或電極中之一者提供電池之結構支撐。此方法具有公知的缺點，總結如下，其等阻礙了SOFC技術之廣泛商業化。

[0005]相對低離子導電率之鋯基電解質材料，意指電解質支撐型SOFC電池(ESC)需在高溫下(典型地850-1000°C)操作，才能達到實務上可用的能量輸出，電解質需相對的厚(>100μm)，才能達到足夠的機械強度，因而產生電阻。此產生之挑戰是，能夠在此高溫下連續操作之堆以及系統組份材料之成本很高。

[0006]較新的發展是陽極支撐型電池(ASC)，在此，電池之結構部分是陽極(通常是鎳電解質材料陶瓷複合物)，電解質膜厚度<20μm。ASC之較薄的電解質容許操作溫度大幅降低至650-800°C之範圍內。ASC主要之問題是，假如陽極中之鎳因在操作溫度下無燃料之情況下(諸如可能因系統之技術故障而發生之不受控制的停機事件)容許被氧化

成氧化鎳，則其等會有災難性故障之傾向。若發生此種情況，鎳之再氧化時之體積膨脹會產生應力，其會使整個電池破裂。

[0007]陰極支撐型電池製作難度很高，因為許多SOFC陰極材料，相對於電解質具相對高的熱膨脹係數，以及具有在電解質燒製溫度下維持足夠的孔隙度之挑戰。

[0008]此外，以不易受到熱循環以及機械振動產生之應力的影響而受到損害之方式，將陶瓷燃料電池密封成一堆，是一個眾所周知的難題。

[0009]一個可避免以上問題之SOFC電池的設計，是由Ceres Power所揭露之金屬支撐型SOFC設計(GB 2,368,450)。此SOFC電池使用一在其中心區域製造部分孔隙以容許燃料進入陽極之鐵素體不鏽鋼箔，作為其結構支撐。主要活性電池層(陽極、電解質以及陰極)全部均呈厚膜形式沈積在該基材箔上。

[0010] Ceres Power SOFC電池亦容許在低於常用的溫度下操作。此等可在450-650°C之範圍內，且經常之操作溫度在500-620°C之範圍內(與在超過650°C，且常超過700°C之溫度下操作之習知的固態氧化物燃料電池相反，Ceres Power電池因此被視為一種"低溫固態氧化物燃料電池")。此可透過使用諸如CGO10 ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$)之主要為氧化鈾基(ceria)陶瓷材料作為氧離子傳導電解質而達成，其具有比鈾基材料高之氧離子傳導率。GB 2,456,445中揭示在電解質上沈積一安定化氧化鈾薄膜，用以防止電池之內部因陶瓷基

電解質之混合的離子-電子導電性而發生短路。因為氧化鋯層非常薄，所以其對氧離子轉送之阻力夠低，以致能在低溫下操作。

[0011]在金屬支撐型SOFC之製造方面，主要的挑戰是，使用適合大量製造且具有成本效益之方法來產生緻密、實質上無缺陷之摻雜的氧化鈾電解質層。假如要產生的是真正強健以及有效的電池，則主要需要解決的問題是：

- 需在不導致過度氧化金屬基材之溫度下，燒結電解質層至>理論密度的95% (就典型地使用鐵素體不鏽鋼基材之Ceres Power設計而言，典型地<1100°C)。
- 需在非收縮性金屬支撐物上燒結電解質層。此意指燒結收縮被束縛在一個維度，相對於非束縛等向燒結，燒結期間收縮限制之問題，已知是抑制緻密化。
- 需發展一種可避免在陶瓷層中包括或引起缺陷之沈積方法。

[0012]已知摻雜的氧化鈾比典型用於SOFC電解質之氧化鋯容易燒結成全密度，其對於金屬支撐型電池之製造是有利的。然而，有別於氧化鋯，氧化鈾當曝露於高溫下之還原環境時，可能會被還原，即 Ce^{4+} 離子部分還原成 Ce^{3+} 離子。已知此會導致材料之晶格膨脹，最後導致應力在陶瓷電解質中發展，應力高到足以導致電解質因破裂而失效。氧化鈾基電解質之此特性，妨礙了用以能夠在非常高溫，不會將鋼氧化之情況下燒結電解質之還原環境的使用(可用於產生氧化鋯基電解質金屬支撐型SOFC)。此外，爲了

方便低成本大量製造，以及避免陽極中之鎳與不銹鋼支撐物間之交互反應之問題，非常需要在空氣中燒結電解質。

[0013]已知添加低位準之特殊金屬氧化物，特別是氧化鈷、氧化銅以及氧化鋰，可大幅地提高摻雜的氧化鈾之緻密化。

[0014]應用高壓進行壓縮，盡可能緊實地壓縮粉體，可提高陶瓷粉體壓塊之生胚密度。壓製後，粉體壓塊之典型的生胚密度在理論密度的35-60%之間，此取決於粉體之形態以及表面積。

[0015]本發明之意圖是克服或減少以上問題中之至少一些面相。如此，本發明提供一種方法，其可用於產生緻密、氣密且可使用低成本大量製造方法製造在鐵素體不鏽鋼支撐物上之電解質。

【發明內容】

發明概要

[0016]據此，本發明之第一態樣是提供一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之方法，該方法包含步驟a-d中之一或多個步驟：

- a. 結合一摻雜的氧化鈾粉體與一燒結助劑以及溶劑，形成一漿體；
- b. 將該漿體施塗於一陽極層上；
- c. 乾燥形成一生胚電解質；以及
- d. 燒製該生胚電解質，形成一燒結的電解質；

其中步驟b.中之漿體包含具有選自於下列之物理特性

之摻雜的氧化鈾粉體：雙峰粒徑分佈、BET表面積在 $15-40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內、球形形態或其等之組合。

[0017]通常該方法包含步驟a與b以及任擇地步驟c或d中之一個，通常是使用步驟a至d中任二個或三個或更多個之組合或步驟a至d之全部，提供緻密、氣密之摻雜的氧化鈾電解質。此外，存在於步驟b之漿體中之摻雜的氧化鈾粉體，通常具有超過一個選自於下列之物理特性：雙峰粒徑分佈、BET表面積在 $20-40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內以及球形形態，通常是具有全部三個此等物理特性，以提供該電解質最佳的緻密化。

[0018]更明確地，使用所請求之方法，可達到具有密度大於理論密度的95%，例如在95-100%之範圍內，通常是密度的95.1、97或98-100%之電解質。此減少孔隙，繼而降低透氣性，因此電解質是氣密的。此外，達到電解質密度在此一高百分比之理論密度，確保電解質僅具有非常低位準的顯微孔隙，較不易在燒結期間破裂(失效)。

[0019]摻雜的氧化鈾生胚電解質一般由具高導氧率之摻雜的氧化鈾，諸如釷摻雜的氧化鈾(諸如 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO10))或鈔摻雜的氧化鈾(諸如 $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$)形成。通常該摻雜的氧化鈾生胚電解質是由CGO(釷摻雜的氧化鈾)形成。在許多情況下，該摻雜的氧化鈾一開始呈粉體之形式，因此一開始的方法步驟可能是提供摻雜的氧化鈾粉體。通常該粉體具有雙峰粒徑分佈，一個峰值在約 $0.45\mu\text{m}$ 處，而一個峰值在約 $1.6\mu\text{m}$ 處。

[0020]該摻雜的氧化鈾粉體通常具有規定的表面積，以確保良好的燒結所形成之生胚電解質。通常該摻雜的氧化鈾粉體具有BET表面積在 $15-40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內，更常是在 $20-35\text{m}^2/\text{g}$ ，又更常是在 $24-28\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內。通常是這樣的，即使使用了研磨，該粉體之BET表面積仍在此範圍內。燒結該生胚電解質層之熱動力驅動力，主要是由有用的表面積驅動，所以減少表面積，就會減少系統之能量狀態。因此，具較高比表面積之粉體，較容易在任一指定的溫度下燒結。然而具高比表面積之粉體易具有顯著的奈米規模的孔隙，因此很難壓實，導致低生胚密度。在陶瓷製作中，生胚密度意指在燒結前，粉體壓縮作為陶瓷前趨物之密度。通常以具有相同質量無孔隙之陶瓷材料的理論密度之百分比表示。具低生胚密度之生胚粉體壓塊，須收縮更多才可達到全密度。此可能引起因收縮而在部分燒結的陶瓷中發展高應力之問題，可能會導致破裂失效。因此需在使用具高BET比表面積之粉體以及因此之燒結性，以及達到必須使收縮最小化以避免破裂之高生胚密度之間，找到一個平衡點。粉體之BET表面積範圍之選擇，要夠高，使粉體具有充分的燒結性，但要夠低，使在尺寸太小(個別表面積太高)之粒子間出現之間隔最小化，確保可獲得生胚電解質之密度為至少理論密度的50%。

[0021]當生胚密度為至少理論密度的50%時，更易達到最終燒結的電解質密度大於理論密度的95%，確保能提供氣密、穩固的電解質。使用具有BET表面積落在特定範圍

外之摻雜的氧化鈰粉體，不是導致不適當的緻密化，就是燒結層的破裂。

[0022]在許多情況下，該粉體之製造，是使用諸如碳酸銨之鹼，從帶有摻雜物之硝酸鹽之硝酸鈰溶液中，共沈澱摻雜的氧化鈰之前趨物。之後將此前趨物(典型地摻雜的碳酸氫氧鈰)分開，乾燥以及透過熱分解該碳酸氫氧化物成非晶形氧化物，焙燒成所欲的摻雜的氧化鈰粉體，接著結晶。當該摻雜的氧化鈰是CGO時，結晶化會形成單相立方螢石晶體。此方法之優點為，一般需要使用的是具有大略球形形態以及些微不規則形狀粒子之粉體。雖然常使用共沈澱方法，但亦可使用任何會產生具有大略球形形態之粒子之方法。選擇性地，可進一步加工製成後之粉體，修飾粒子之形狀，藉此形成球形粒子。

[0023]具有球形形態之粒子之一個優點是改善粒子之壓實能力，其轉而有助於在本發明之方法中所使用之低燒結溫度下(陶瓷加工標準)，提供高密度電解質。此方法產生之粉體具有大略球形之形態，因此常使用此一摻雜的氧化鈰粉體沈澱方法。在此使用之術語"大略球形"是用於描述整體形態。熟悉此技藝之讀者應了解，粒子是在標準公差內之球形，且明顯地不會由這個形狀變形。此外，幾乎所有的粒子為"大略球形"，以致，例如，在90-100%之範圍內為球形，通常是95-100%，或98-100%之散粒子具有"大略球形"之形態。

[0024]該漿體通常包括燒結助劑，此通常包含過渡金屬

氧化物(TMO)粉體(最常為 Co_3O_4 或 CuO)，因為此等TMO可提供極佳的燒結提升作用。燒結助劑存在之位準可在總陽離子之0.5-5mol%之範圍內，更常是在0.75-3mol%之範圍內，又更常是在1-2mol%之範圍內。此位準抵銷在不改變材料之電氣特性之情況下提高緻密化之需求。在本發明之方法中，該燒結助劑典型地呈粉體之形式，且與該摻雜的氧化鈾混合在一起。在此情況下，典型地其具有與CGO類似或更小之粒徑。此確保TMO可與CGO混合均勻，提供燒結時單一相的形成。然而，該燒結助劑亦可藉由共沈澱燒結助劑之硝酸鹽與硝酸鈾以及摻雜物之硝酸鹽，在摻雜的氧化鈾製造過程中併入該摻雜的氧化鈾粉體，與該摻雜的氧化鈾結合。選擇性地，於該摻雜的氧化鈾中添加該燒結助劑之方法，可在諸如乙醇之非水性溶劑中摻雜該摻雜的氧化鈾與該燒結助劑之硝酸鹽溶液，接著乾燥以及熱分解，將該硝酸鹽分解成該燒結助劑。此方法不是最好的，因為在分解過程中會排出毒性氧化氮，但可用在權衡利益大於氧化氮排出之問題的情況下。結合燒結助劑與該摻雜的氧化鈾之另一可能的方法，是混合該摻雜的氧化鈾粉體與燒結助劑之硝酸鹽水溶液，接著使用諸如碳酸鈉之適合的鹼，沈澱燒結助劑之氫氧化物或碳酸鹽。之後清洗、乾燥以及焙燒該粉體，將該燒結助劑之碳酸鹽或氫氧化物分解成其之氧化物。在本發明之所有案例中，是均勻混合該燒結助劑與該摻雜的氧化鈾，如此燒結是以統一的方式提升。

[0025]在一些情況下，該方法進一步包含從墨水形成該

摻雜的氧化鈾生胚電解質之額外的步驟。通常該墨水是可絲網印刷的墨水，然而熟悉此技藝之人士應了解，可使用各種方法施塗墨水，包括加壓噴射塗佈或流動塗佈法。此通常是透過混合摻雜的氧化鈾粉體與燒結助劑(然而可能沒有燒結助劑)，隨後漿體形成。任擇地，為提高溶劑之分散，亦可存在分散劑。分散劑存在之範圍，通常在相對於CGO之重量之5-15%之範圍內。在漿體中使用之溶劑，可在大量適合用於製造無機顏料絲網印刷墨水之溶劑中選擇，但通常是具低揮發性之溶劑(這樣墨水不會在沈積之前就乾掉)、有限的極性以及與提供墨水適當的流變特性所須之聚合物具良好的相容性。適合的溶劑包括，但不限於，Texanol (2,2,4-三甲基1,3-戊二醇單異丁酸酯)、松脂醇、丁卡必醇、水以及其等之組合。此等之中，水是最不好的，因為在水與粒子表面之氫氧根間會形成氫鍵，使得粒子凝集在一起，導致很難將金屬氧化物粉體分散開來。

[0026]該漿體具有雙峰粒徑分佈，一個峰值在約 $0.15\mu\text{m}$ 處，通常在 $0.1-0.4\mu\text{m}$ 或 $0.15-0.35\mu\text{m}$ 之範圍內；一個峰值在約 $1.0\mu\text{m}$ 處，通常在 $0.5-1.5\mu\text{m}$ 或 $0.75-1.25\mu\text{m}$ 之範圍內(用Malvern之粒度分析儀測量，粉體分散於Texanol中)。通常會有一個主要峰值，此通常是在約 $0.3\mu\text{m}$ 處之峰值，當存在主要峰值時，次要峰值通常是在約 $1.0\mu\text{m}$ 處之峰值。雙峰粒徑分佈會提升生胚電解質之燒結，提供緻密、無裂縫之電解質層。不欲與理論綁在一起，但吾人相信，用雙峰粒徑分佈比用單峰粒徑分佈更容易達到上述之目的，因為

存在較大的粒子族群，可幫助粒子的沈積，因此壓實以及強化生胚電解質層。

[0027] 在一些例子中，藉由研磨漿體可提供該雙峰粒徑分佈。典型地，此可為碾磨。研磨漿體之另外的優點包括縮小該摻雜的氧化鈾粉體之粒徑，以及縮小任何所存在之燒結助劑的粒徑。研磨方法亦具有均勻地分散任何所存在之燒結助劑以及該摻雜的氧化鈾粉體之優點。當存在燒結助劑時，其粒徑通常可縮小至次微米之位準，例如0.1-0.9 μm ，通常是0.3-0.6 μm 之範圍內。

[0028] 本發明之方法因此包括研磨漿體任擇地產生雙峰粒徑分佈之額外的步驟。適合的研磨方法包括，但不限於，球磨、振磨、籃式研磨以及其等之組合。此等全部涉及添加非常硬的陶瓷磨球至漿體中，以及施用機械力，如此磨球連續地彼此碰撞，將陷在碰撞的磨球間之粉體打碎。當存在磨球時，在研磨完成後，有一移除該等磨球之步驟。

[0029] 任擇地，通常在研磨後，可在該漿體中添加有機聚合物，以便將其轉換成可絲網印刷之墨水。典型地使用的有機聚合物包括黏合劑(通常在1-5重量%之範圍內)、分散劑(若在研磨階段沒添加的話)、界面活性劑(通常在0.05-5重量%之範圍內)，用以幫助在製造以及印刷期間，使印刷平整以及釋出從墨水而來之氣泡，以及此等之組合。該黏合劑提供雙重角色，一是修飾墨水之流變性以增加其觸變性質(此對有效的印刷很重要)，一是於印刷層乾燥時將粒子結合於其中，防止破裂且提供乾燥的生胚粉體壓塊一些強

度。適合的黏合劑包括，但不限於，聚乙烯丁醛(PVB)以及乙基纖維素。適合的分散劑以及界面活性劑一般是由諸如Byk-Chemie、BASF、TEGO或Schwegmann公司提供的專利添加物。墨水的形成常需要溶解添加物。此可透過使用諸如高速分散器(HSD)之適合的高剪力分散混合方法，然而亦可使用其它方法。可使用三輥研磨進一步使墨水均質化。墨水之形成，使該摻雜的氧化鈾更容易沈積至陽極層上。

[0030]通常情況是在電解質/漿體沈積之前，已將陽極層施塗於金屬基材上。該金屬可為任一種常用在金屬支撐型SOFC中之金屬基材，然而本發明之金屬基材通常包含如GB 2,368,450中所述之由無孔區域環繞的有孔區域，其之揭示內容，特別是有關此類金屬支撐型SOFC之基礎結構，在此併入本案以為參考。在此等設計中，陽極是位在有孔區域上，此構形提供氣體可透過該有孔區域(通常是雷射鑽孔)到達陽極。通常該金屬基材是不鏽鋼基材，通常是鐵素體不鏽鋼，因為鐵素體不鏽鋼具有與GDC (最常使用之摻雜的氧化鈾)相似的熱膨脹係數；從而降低加熱/冷卻周期期間，半電池內之應力。

[0031]生胚電解質層通常是藉由將墨水沈積在陽極層上而形成。通常此是經由絲網印刷將墨水印刷至陽極層上。典型地，絲網印刷的電解質層蓋在陽極層上且越過該陽極層之邊緣，如此該電解質層覆蓋一些或全部沒被陽極層覆蓋之金屬基材。

[0032]該陽極層典型地亦可藉由將陽極材料配製成墨

水，且通常亦是利用絲網印刷沈積而形成。任擇地，該陽極層在電解質沈積之前，先被燒結成多孔陶瓷複合物(陽極)。然而，本發明不排除在生胚陽極上沈積生胚電解質，然後共燒結該二層，如此該陽極層是生胚陽極層，以及該生胚陽極層以及生胚電解質在單一燒製步驟中燒結。從製造成本角度來看，共燒結可能是有利的，但通常還是使用依序燒結，因為共燒結使其難以形成高品質的電解質層。在一些情況下，該生胚電解質包含將該摻雜的氧化鈾電解質一層一層地施塗於陽極層上，並在施塗各層之間進行乾燥所形成之多層電解質。此提供在不會因施用單一"厚"層於陽極層上而失去結構控制的情況下，形成較厚的電解質。典型地該電解質層在1-20 μm 之範圍內。

[0033]在許多範例中，存在從生胚電解質中移除任一溶劑以及有機物質之步驟，典型地此移除在乾燥形成生胚電解質之後，包含使該溶劑蒸發。此步驟通常出現在沈積的是墨水或漿體上。此通常在100-250°C或150-200°C之範圍內之溫度下進行，且持續時間通常在5-20分鐘之範圍內，此時間後，溶劑即可被移除。當使用此方法時，其具有使黏合劑凝結之額外的優點。典型地，可使用烤箱提供熱。

[0034]此步驟可額外地或選擇性地包含加熱該生胚電解質直到有機物質分解之步驟。熟悉此技藝之人士應知道如何達到此目的，然而加熱通常在250-500°C或300-400°C之溫度範圍內，保持溫度在此溫度範圍內(大略恆定的溫度下，或者是在該範圍內變動)直到分解作用發生。時間通常在

10-60分鐘之範圍內，之後有機物質已燒掉/昇華，因此從該生胚電解質中移除。典型地，可使用烤箱或熔爐提供熱。該有機物質典型地包含黏合劑、分散劑聚合物以及界面活性劑聚合物，其包覆該摻雜的氧化鈾粒子以及燒結助劑之粒子(若有的話)。分解有機物質("燒掉")，將其從墨水中移除，僅留下該摻雜的氧化鈾以及任何存在的燒結助劑，使能夠製得更緻密的電解質。此係因為在無其它材料之情況下，該摻雜的氧化鈾粒子彼此可被壓製得更接近。

[0035]可能有一個壓製步驟，壓製該生胚電解質以增加該生胚電解質以及因此燒結的電解質之密度。此步驟可包含施加在50-500MPa，通常是100-400MPa，更常是250-350MPa範圍內之壓力。具有一或多個所請求之物理特性之沈積的生胚電解質之起始密度，在大約20-40%之範圍內。若有使用，壓製需持續一段時間，以確保(若沒有透過簡單的提供適當形態之粒子，粒徑分佈和/或表面積而獲得)該生胚電解質具有密度在理論密度的50-60%之範圍內(例如，在50-55%之範圍內)。熟悉此技藝之人士應能夠針對施加的壓力，選擇適當的時間，然而，施加壓力之時間通常在0-5分鐘之範圍內。壓力僅考慮是否該沈積的生胚電解質之起始密度不在理論密度的30-60%之範圍內，因為發現假如在燒製該生胚電解質之前，沒有達到此等密度，則該電解質通常不夠緻密到氣密且強健，而導致破裂。為獲得氣密、強健的系統，燒製後之密度需如上所述大於理論密度的95%。通常，是使用冷均壓、單軸氣囊壓製(uniaxial

bladder pressing)或其等之組合提供壓力。此等方法在該生胚電解質表面上，施加均一的壓力，確保可達到均一的密度。該壓製方法提供重壓實的生胚層。

[0036]通常，該燒製步驟係在空氣環境下之熔爐中進行。在一些情況下，當溫度範圍在800-1000°C內時，以在5-20°C/分範圍內之溫度增加速率進行，因為發現此在形成電解質方面較有利。通常，速率應至少5°C/分。通常此加熱速率施用在當溫度範圍在900-1100°C，更常地950-1050°C，又更常地990-1030°C內時。通常總加熱時間在20-120分鐘，常為30-90分鐘，又更常地35-60分鐘，或35-40分鐘之範圍內。已發現，溫度範圍在800-1000°C內，溫度增加速率為5-20°C/分鐘，有利於在燒結時於金屬基材(特別是鋼基材)上之電解質層內發生之互相矛盾的過程。所欲的方法，是在陶瓷緻密化時，將揮發性燒結助劑陽離子移動至該陶瓷內的顆粒邊界，在此其等可加速燒結。然而，有很多互相矛盾、不欲的過程發生。此等之一是在高溫下完全失去揮發性種類的燒結助劑，不是蒸發進入熔爐，就是滲透進入陽極。另一不想要的過程是揮發性過渡金屬氧化物類別(特別是氧化鉻)從鋼中蒸發，污染電解質層。在其它地方所揭露的(GB 2,400,486)，鉻離子已知會抑制諸如CGO之摻雜的氧化鈾之燒結。假如電解質在溫度>800°C，但低於其全緻密化(典型地>980°C)之溫度下花太多的時間，則燒結助劑容易蒸發，以及鉻污染之程度會變得使該電解質無法全緻密化。為了達到此快速加熱，典型地在電解質燒結時使用連續的

帶狀熔爐，然而亦可使用批次熔爐，只要能夠快速加熱至 $>800^{\circ}\text{C}$ ，且在燒結停留期間不會導致過度的傳播溫度。此可將生胚電解質燒結成緻密、不透氣的陶瓷，一般的密度為至少理論密度的95%。熟悉此技藝之人士應了解，不透氣的電解質層之產生，典型地會導致在該電解質內出現殘留不連接的孔隙，因此非常的難以提供具密度落在任何接近理論值的100%，通常僅在理論值的50-85%之範圍內。在此所述之方法，特別是選擇粒子特性(粒徑分佈、表面積和/或形態)，補救了此問題，提供極低孔隙，因而高密度之電解質，產生比該技藝所知的更加不會破裂之氣密電解質層。

[0037]此外，該方法可包含在燒製電解質之前，施用一塊體至其上沒有施塗陽極亦沒有電極材料之金屬支撐物部分的至少部分上之步驟，以便在電解質和/或陽極之燒結期間，支持至少該金屬支撐物部分保持平坦。該塊體可為任一足夠強健以抵擋熔爐條件，且具足夠大的質量防止金屬支撐物變形之基材。通常該塊體可為氧化鋁，因為在熔爐條件下是惰性的，然而亦可使用任何惰性陶瓷或選擇性地塗佈的金屬部件。通常，該塊體是置於該金屬支撐物之上，繞著大部分(假如不是全部的話)的生胚電解質之周長，如此該金屬支撐物在燒結後仍保持平坦。例如，該塊體可覆蓋該生胚電解質之周長的30-100%，必要時50-95%，通常是70-90%或90-99%。熟悉此技藝之人士應了解，覆蓋之程度取決於金屬支撐物之本質以及在陽極/電解質之燒結期間，

會加諸於其上之應力的程度。在一些情況下，需要全部的周長覆蓋，在一些情況下，僅需部分覆蓋。

[0038]塊體之使用已證明可容許在金屬支撐型SOFC上重複的沈積大且高品質的電解質層，更大的層亦可能的，因為由於在燒結溫度下金屬支撐物之塑性變形，燒結金屬支撐物上之電解質層不是完全束縛燒結。此易使陶瓷層中之燒結應力因金屬支撐物之變形而釋放。就是因為此原因，在燒結期間，於該金屬支撐物上使用鎖定塊體有利於保持其平坦，否則從電解質加諸於該金屬支撐物之燒結應力，可能因該金屬支撐物之塑性變形而足以引起基材大幅彎曲。如此，該方法可包括在燒製電解質之前，施用一塊體於其上沒有施塗陽極亦沒電極材料之金屬支撐物部分之至少一部分上之額外的步驟，用以在燒結期間，使至少該金屬支撐物部分保持平坦。

[0039]在本發明之第二態樣方面，提供有一種用於形成燃料電池之方法，其包含使用本發明之第一態樣之方法，在一金屬支撐型陽極層上形成一電解質，以及於該電解質上施用一陰極材料。

[0040]在本發明之第三態樣方面，提供有一種根據本發明之第一態樣之方法獲得之電解質。

[0041]在本發明之第四態樣中，進一步提供有一種燃料電池，其包含如本發明之第三態樣之電解質，以及在本發明之第五態樣中，提供有一種燃料電池堆，其包含至少二個如本發明之第四態樣之燃料電池。

[0042]此外，在本發明之第六態樣中，提供有一種如本發明之第四或第五態樣中之燃料電池或燃料電池堆，在產生電能方面之用途。

[0043]因此可以說本發明提供一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之方法，該方法任擇地包含下列中之一或多個：

a. 結合一通常具有BET表面積在 $15-40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內和/或大略球形形態之摻雜的氧化鈾粉體(典型地釩摻雜的氧化鈾粉體)與一燒結助劑，典型地TMO燒結助劑，任擇地具有粒徑在 $1-10\mu\text{m}$ 範圍內，以及一溶劑，形成一漿體；

b. 任擇地研磨該漿體，以便任擇地產生具雙峰粒徑分佈之摻雜的氧化鈾粉體；

c. 藉由任擇地於該漿體中添加分散劑、黏合劑以及界面活性劑中之一或多個，任擇地形成一墨水，典型地可絲網印刷的墨水；

d. 任擇地於一金屬基材上施塗一陽極層，該金屬基材任擇地包含一由無孔區域圍繞的有孔區域，且獨立地任擇地為鋼基材；

e. 任擇地燒製該陽極層；

f. 將該漿體施塗於該陽極層上，任擇地多層；

g. 乾燥以形成一生胚電解質；

h. 任擇地從該生胚電解質中移除任何的溶劑以及有機物質，其係任擇地透過蒸發該溶劑，任擇地在溫度 $100-250^\circ\text{C}$ 之範圍下，任擇地藉由加熱至任擇地 $250-500^\circ\text{C}$ 之溫度範

圍內以及任擇地在5-20分鐘之時間內，分解該有機物質；

i. 任擇地施加50-500MPa之範圍內之壓力，任擇地壓製該生胚電解質，以增加生胚電解質密度，壓力任擇地是使用冷均壓、單軸氣囊壓製或此等之組合；

j. 任擇地施用一塊體至其上沒有施塗陽極亦沒有電極材料之金屬支撐物部分的至少部分上之步驟，以便在電解質之燒結期間，支持至少該金屬支撐物部分保持平坦；以及

k. 任擇地當溫度範圍在800-1000°C內時，以在5-20°C分之範圍內之溫度增加速率，任擇地歷時在20-120分鐘之範圍內之總加熱時間，燒製該生胚電解質，形成一燒結的電解質。

[0044]除非另作說明，否則如熟悉此技藝之人士應了解的，所述的整體可與其它整體結合使用。此外，雖然本發明之所有的態樣較佳地"包含"於態樣中所述之特徵，但可明確地設想其等可"由或基本上由該等於申請專利範圍中概述之特徵構成"。此外，所有的術語，除非在此明確地界定，否則應給予其等在此技藝中最常被了解的意思。

[0045]此外，在本發明討論中，除非有相反的描述，否則有關參數之容許範圍的上下限之可選值的揭示內容，應被解釋成暗指，該參數之每一個落該在最小以及最大可選值之間之中間值，本身亦揭示為該參數之可能值。

[0046]此外，除非另外說明，否則在本申請案中出現之所有的數值，應視為經術語"約"修飾過。

【圖式簡單說明】

[0047]爲了使本發明更容易被了解，將參照圖式以及之後特別的具體例進一步作說明。

[0048]圖1是GB 2,368,450中所揭示之類型的燃料電池之示意圖；

[0049]圖2是圖1中GB 2,368,450中所揭示之燃料電池的SEM影像；

[0050]圖3是根據本發明製成之半電池；

[0051]圖4是圖3之半電池於燒結前，包括一預防燒結期間電池變形之塊體。

[0052]圖5是用於本發明之球形形態的CGO粉體之SEM影像；

[0053]圖6是非球形形態之CGO粉體之SEM影像；

[0054]圖7是由具有BET表面積小於 $20\text{m}^2/\text{g}$ 之CGO粉體形成之燒結的電解質之SEM影像；

[0055]圖8是由具有BET表面積在 $20\text{-}40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內之CGO粉體形成之燒結的電解質之SEM影像；

[0056]圖9是顯示使用推桿膨脹儀，在空氣中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率測量未摻雜的粉體(即，無過渡金屬化合物)所得之燒結密度之圖。此燒結密度是從室溫漸變至 1100°C 之瞬間值；

[0057]圖10是描述用於本發明之雙峰粒徑分佈圖；

[0058]圖11是說明用於本發明之雙峰粒徑分佈與近單峰粒徑分佈間之比較圖；以及

[0059]圖12是包含如圖B所示之粒徑分佈較不明確之粒子之電解質層的SEM影像。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0060]圖1以及圖2之習知燃料電池包含鐵素體不鏽鋼基材(1)，利用雷射在該基材之中心區域(2)鑽數千個孔製造部分孔隙。在該多孔基材上蓋上陽極層(3)，覆蓋該基材之多孔區域。在該陽極層上沈積一CGO電解質層(4)，其蓋過該陽極至該鋼之未鑽孔區域，因此形成一繞著該陽極邊緣之密封。陰極具有一會發生氧還原之薄活性層(5)以及一較厚的電流收集層(6)，以容許從堆疊的電池中收集電流。圖2額外地顯示一極薄安定化的銦層(7)以及一甚至更薄之摻雜的氧化鈣層(8)，其阻斷電子傳導且分別在陽極以及電解質之間形成界面。

[0061]圖3顯示依照此專利所揭示之方法製成之半電池。可看到如GB 2,368,450中所揭示之結構，具一陽極區域(1)，其中金屬基材上用雷射鑽孔，一外面區域(2)，在此之鋼基材是不可滲透的，以及一緻密CGO電解質(3)，重疊該二個且繞著該陽極之邊緣形成氣密密封。與習知燃料電池相比，其中電解質層包含具有擇自雙峰粒徑分佈、BET表面積範圍在 $20-40\text{m}^2/\text{g}$ 內、球形形態或其等之組合之摻雜的氧化鈣粉體之燃料電池，可觀察到密度改善。

[0062]圖4顯示爲了防止燒結應力產生之變形，在燒結之前施用一陶瓷鎖定塊體之部分。

範例

[0063]證明本發明之燃料電池是氣密的方式，可藉由將半電池置於氦檢漏儀上。假如電解質之透氣性低於指定的閾值，則在燒結層中之微小缺陷的數量以及大小是可接受的，且已達到氣密層。已發現電解質需>95%緻密的，以確保透氣性低於操作閾值。

[0064]圖5顯示本發明之方法中使用之CGO粉體。收到時之粉體具有BET表面積範圍在20-40m²/g之範圍內。該粉體是使用諸如碳酸銨之鹼，從硝酸銻以及釷之溶液中共沈澱前趨物而製得。之後分開此碳酸氫氧銻釷前趨物，乾燥並透過熱分解該碳酸氫氧鹽成非晶形氧化物燒製形成所欲的CGO粉體，接著結晶形成所欲的單相立方螢石結晶結構。在圖5中可見，所產生之粉體具有大略球形的形態，少許不規則形粒子。亦可得到其它形態，如圖6所示，其具有清楚非球形之形態，使用時展現出差的壓實能力。我們發現此差的壓實能力導致電解質層燒結的密度小於95%，因此需要確定透氣性低於操作閾值。

[0065]圖7顯示燒結BET表面積小於20m²/g之粒子所形成之小於95%密度之燒結的電解質。可見到，燒結得很差，且沒有得到不透氣性。相較於圖8中之燒結的電解質，其具有大於95%密度且無顯微缺陷，諸如裂縫。圖9顯示BET表面積與密度間之相關性。

[0066]之後形成圖5中之粉體的漿體以及研磨粉體，使用比能量200Wh/kg之球磨研磨漿體。所產生的粉體具有如

圖10所示之雙峰粒子分布。發現雙峰分佈中較大粒子可幫助壓實以及強化生胚電解質層。當雙峰分佈不是圖10，而是例如圖11所示之樣子時，其中的試驗具有較單峰的分布(圖中下面的曲線)，在燒結時產生如圖12所示之裂縫。

[0067]以上所述之結果總結於以下表1中，此等結果清楚地顯示出在不透氣、無裂縫電解層之生產時，控制面積、粒徑分佈以及形態之重要性。

表1

電解質參數	燒結的電解質，無裂縫	燒結的電解質>95%緻密
BET 表面積<20m ² /g	Y	N
BET 表面積>40m ² /g	N	Y
單峰 PSD	N	Y
雙峰 PSD	Y	Y
球形形態	Y	Y
非球形形態	N	N

[0068]在此所述之方法已證實可容許在金屬支撐型SOFC上重複地沈積高品質的電解質層，表面積高達108cm²。更大的層亦可能的，因為由於在燒結溫度下金屬支撐物之塑性變形，燒結鋼支撐物上之電解質層不是完全束縛燒結。此易使陶瓷層中之燒結應力因鋼之變形而釋放。

[0069]應當理解的是，本發明之方法以及裝置能夠以各種方式實施，以上僅舉例說明其中之一些而已。

【符號說明】

- | | |
|--------------|-----------|
| 1...鐵素體不鏽鋼基材 | 5...活性層 |
| 2...中心區域 | 6...電流收集層 |
| 3...陽極層 | 7...鋯層 |
| 4...電解質層 | 8...氧化鈣層 |

- 1...陽極區域
- 2...外面區域

3...CGO電解質

申請專利範圍

1. 一種形成供用於金屬支撐型固態氧化物燃料電池之電解質之方法，該方法包含：
 - a. 結合一摻雜的氧化鈾粉體與一燒結助劑以及溶劑，以形成一漿體；
 - b. 將該漿體施塗於一陽極層上，該陽極層係支撐於一金屬基材之上；
 - c. 乾燥形成一胚電解質；以及
 - d. 在低於 1100°C 之燒結溫度下燒製該胚電解質，以形成一燒結的電解質；其中步驟b.中之漿體包含具有雙峰粒徑分佈、在 $15\text{-}40\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍內之BET表面積及球形形態之摻雜的氧化鈾粉體。
2. 如請求項1之方法，其包含在施塗於該陽極層之前碾磨該漿體之額外的步驟。
3. 如請求項1之方法，其中該雙峰粒徑分佈包含形成一在 $0.1\text{-}0.4\mu\text{m}$ 範圍內的峰值以及一在 $0.5\text{-}1.5\mu\text{m}$ 範圍內的峰值之粒子。
4. 如請求項1之方法，其中該燒結助劑存在之範圍在漿體內總陽離子之 $0.5\text{-}5\text{mol}\%$ 內。
5. 如請求項1之方法，其包含以漿體形成可絲網印刷的墨水之額外的步驟。
6. 如請求項1之方法，其中該胚電解質包含將該漿體一

第 105104091 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：109.4.1

層一層地施塗於該陽極層上，並在施塗各層之間進行乾燥所形成之多層電解質。

7. 如請求項1之方法，其中該陽極層是燒結的陽極層。
8. 如請求項1之方法，其中該陽極層是生胚陽極層，而該生胚陽極層與該生胚電解質在單一燒製步驟中燒結。
9. 如請求項1之方法，其中該電解質覆蓋該陽極層以及該金屬基材。
10. 如請求項1之方法，其中步驟d中之燒結方法在空氣中進行。
11. 如請求項1之方法，其另外包含一於施塗該漿體於該陽極層之後，但於燒結該生胚電解質之前之壓製步驟。
12. 一種用於形成燃料電池之方法，其包含使用如請求項1至11中任一項之方法而在一金屬支撐的陽極層上形成電解質，以及施用一陰極材料於該電解質。

圖式

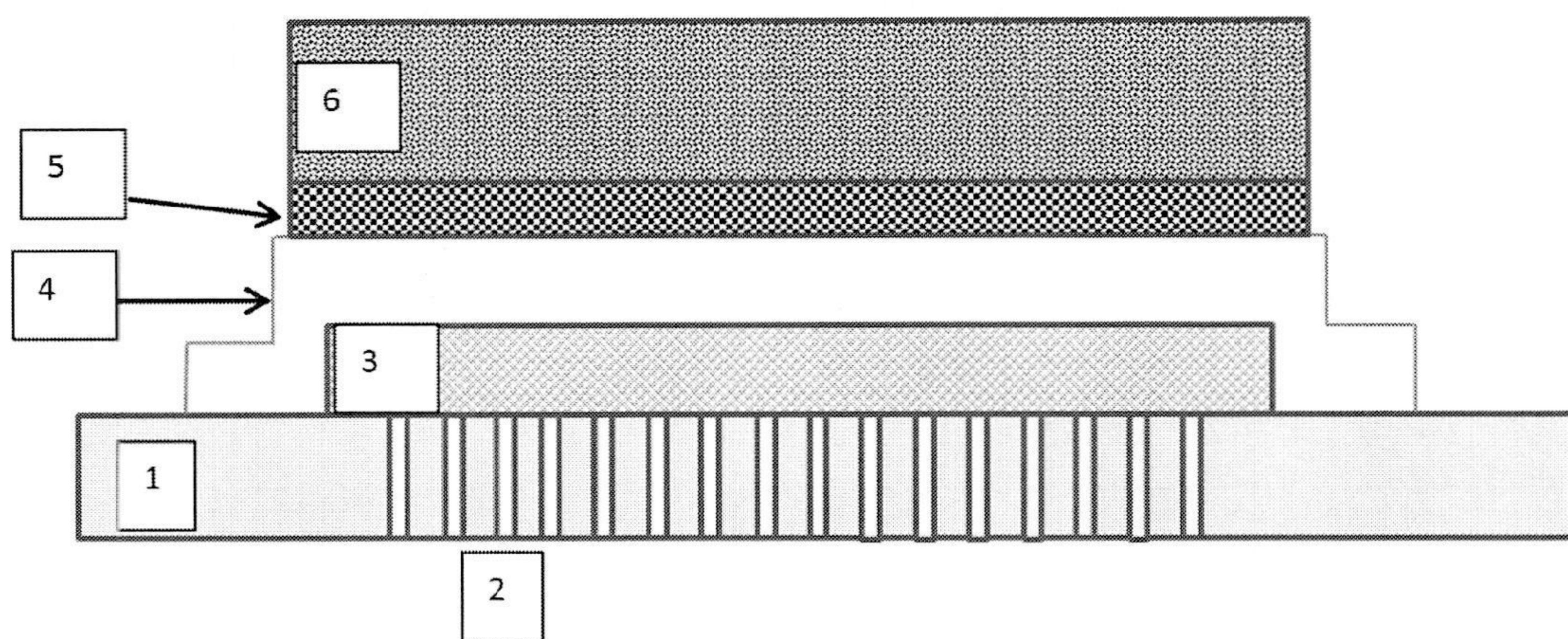


圖1

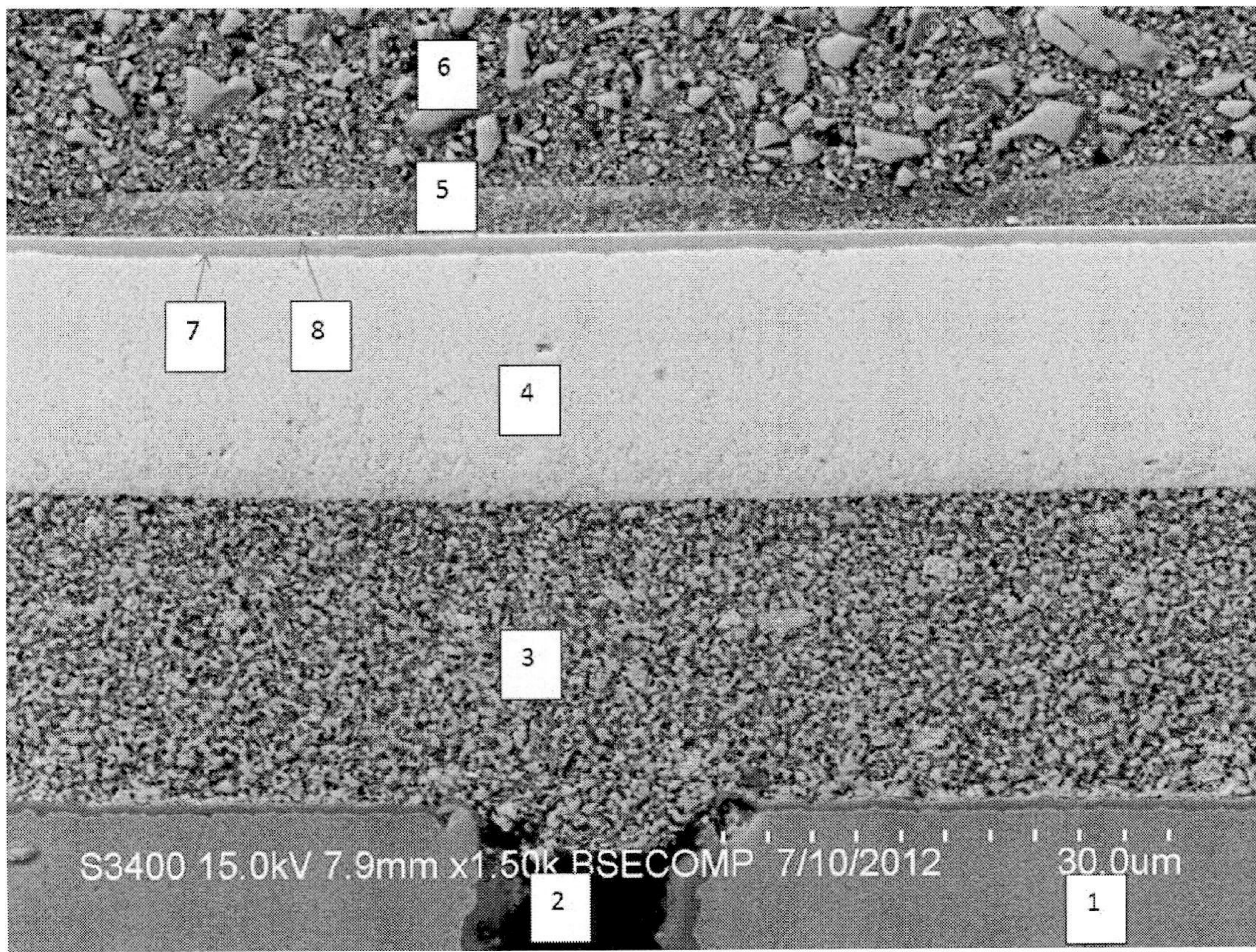


圖2

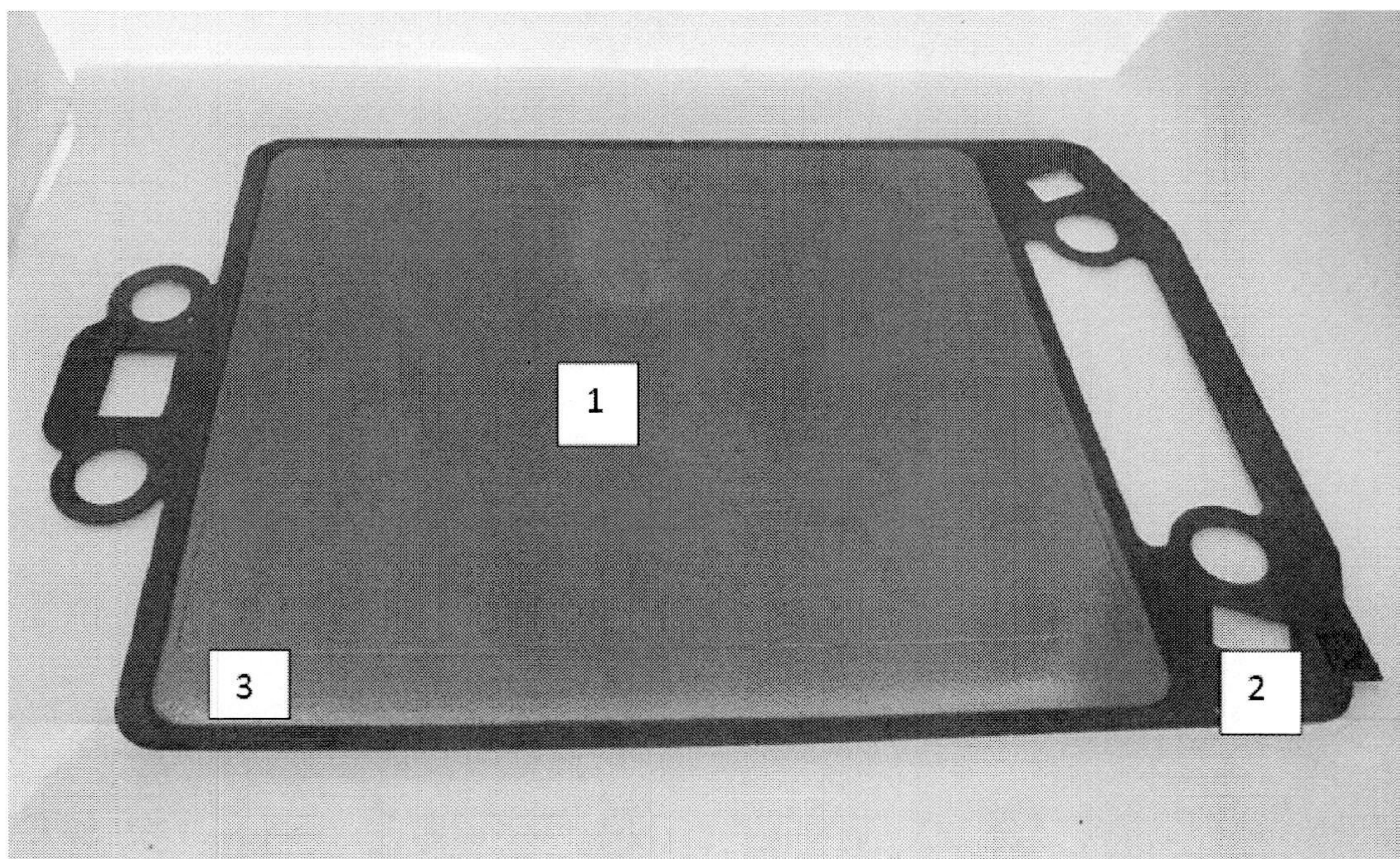


圖3

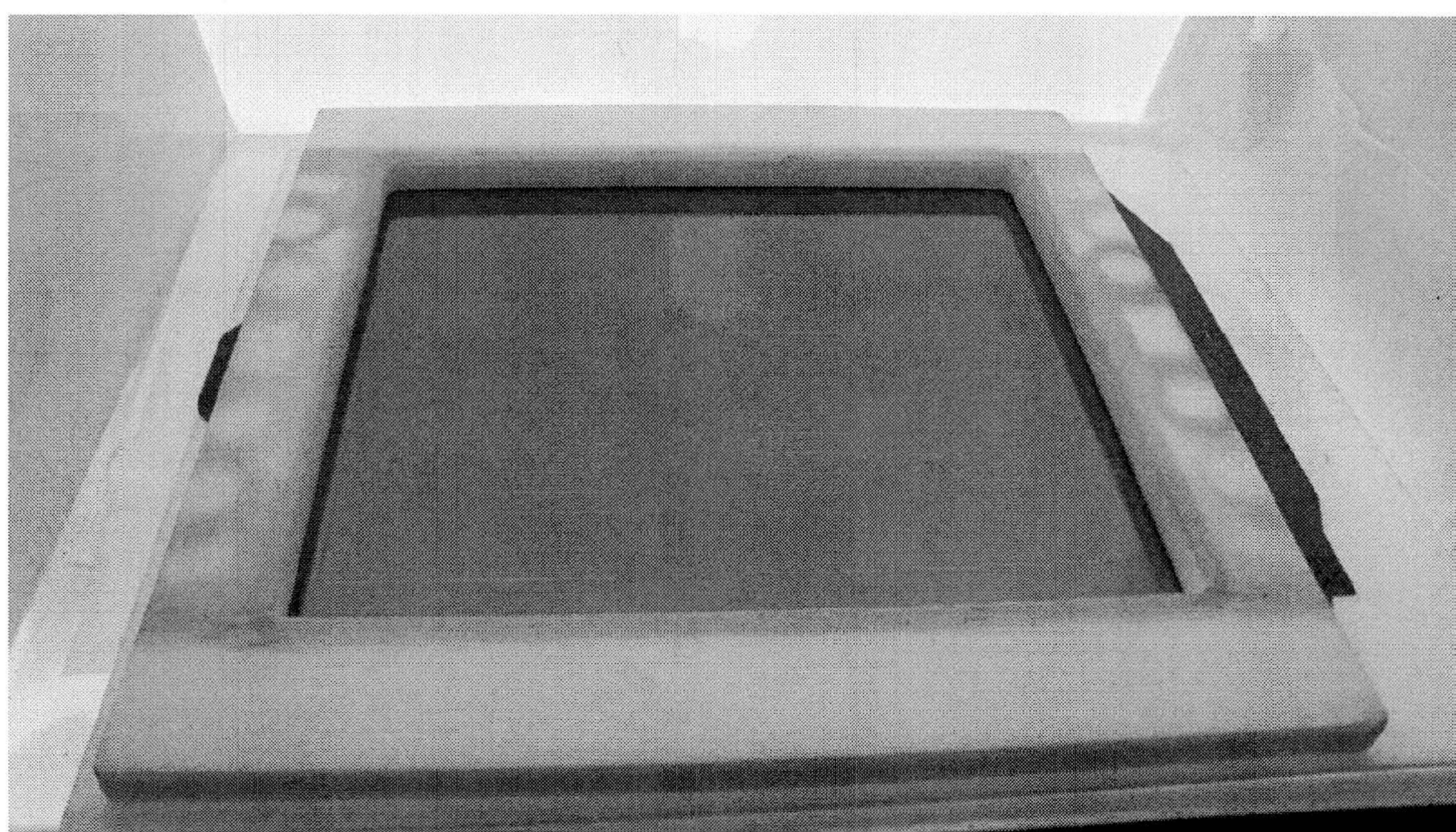


圖4

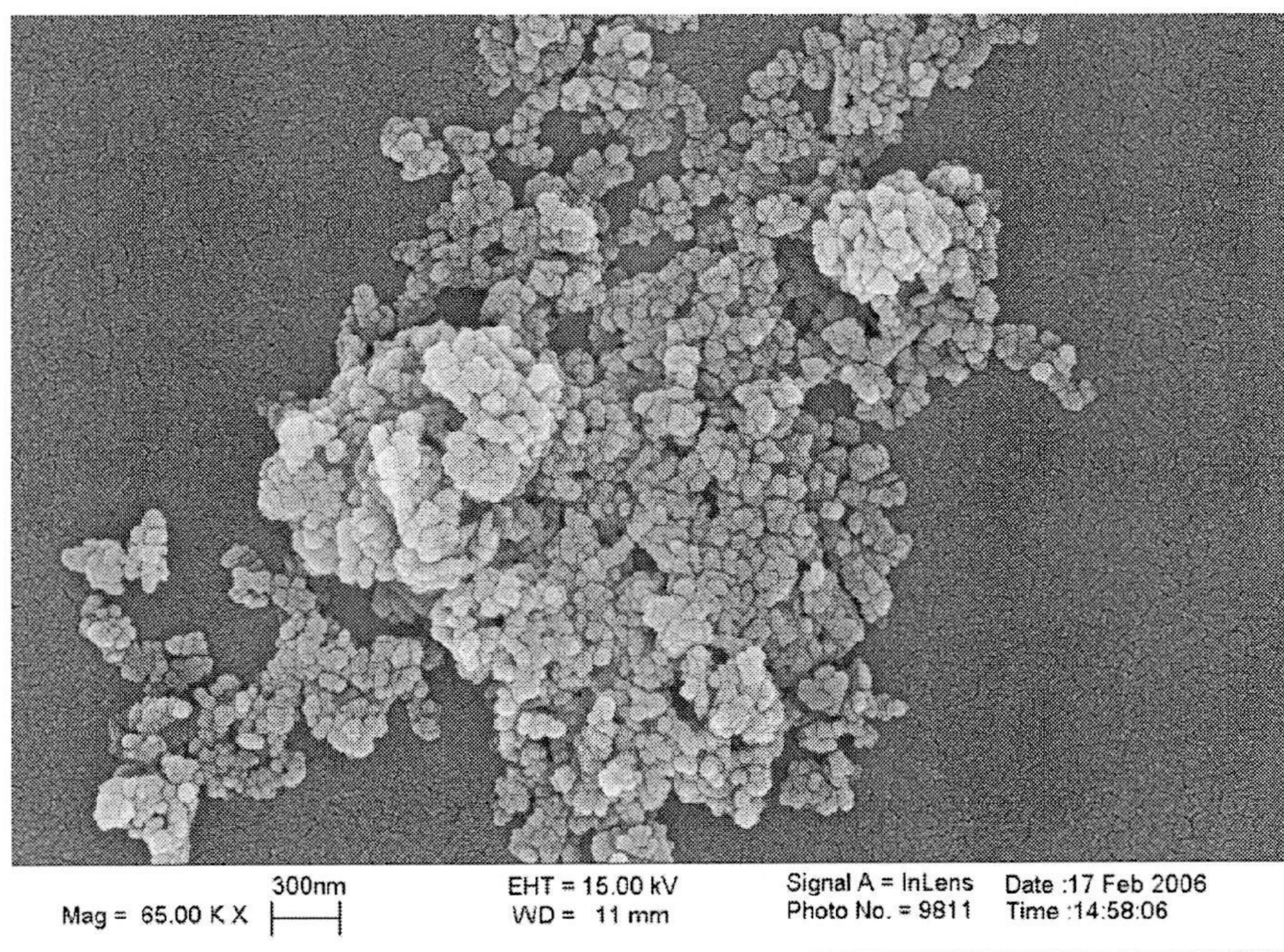


圖5

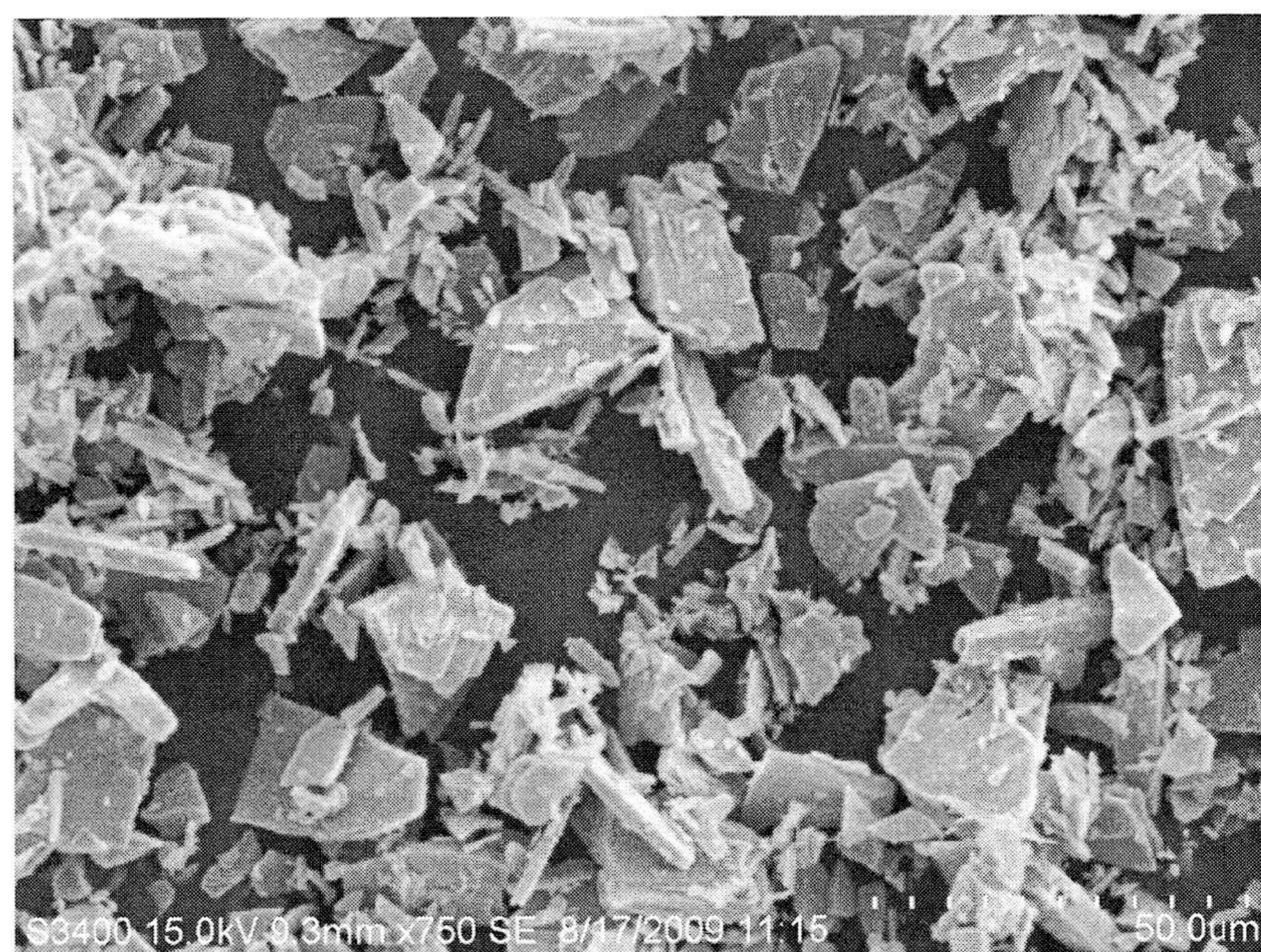


圖6

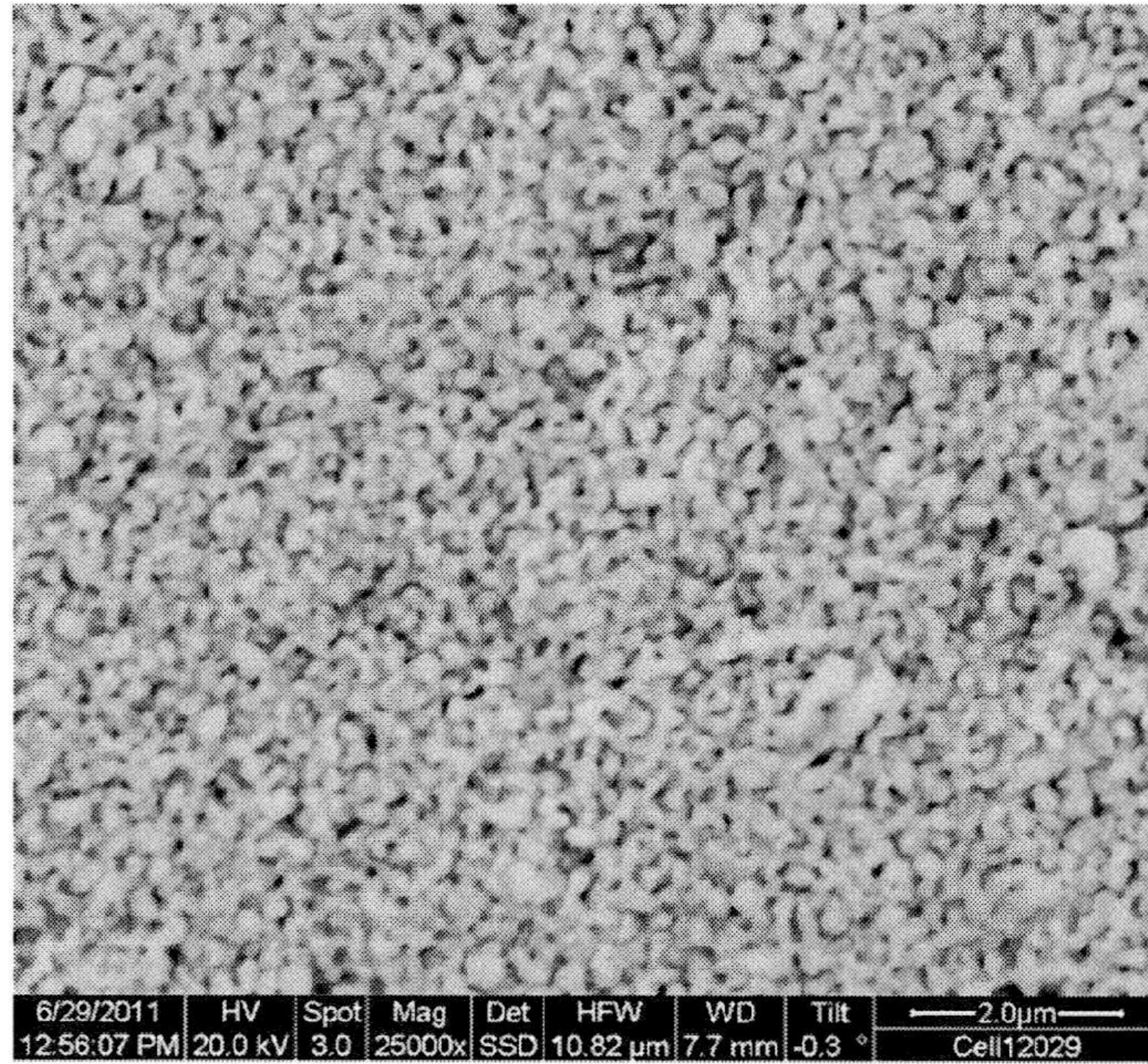


圖7

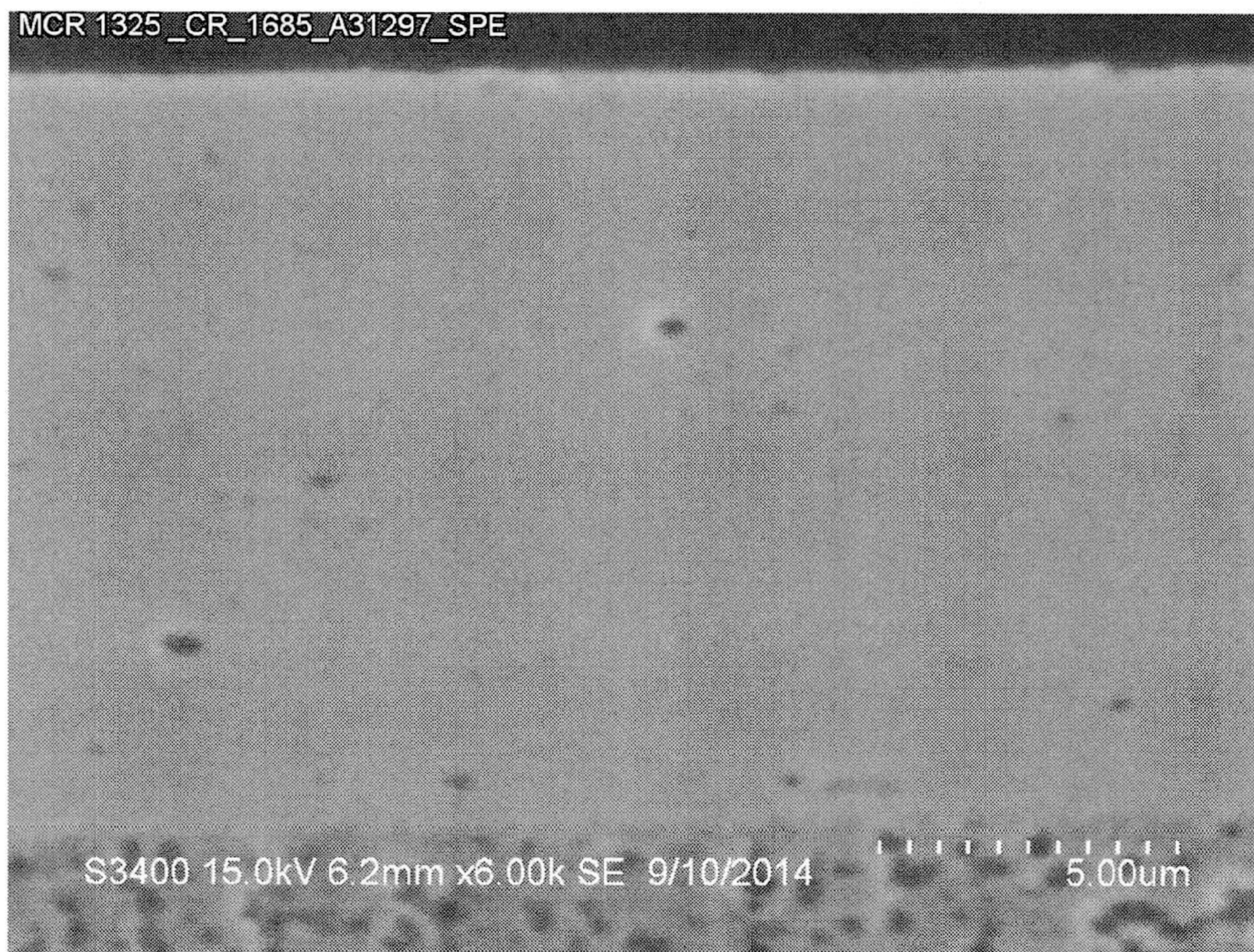


圖8

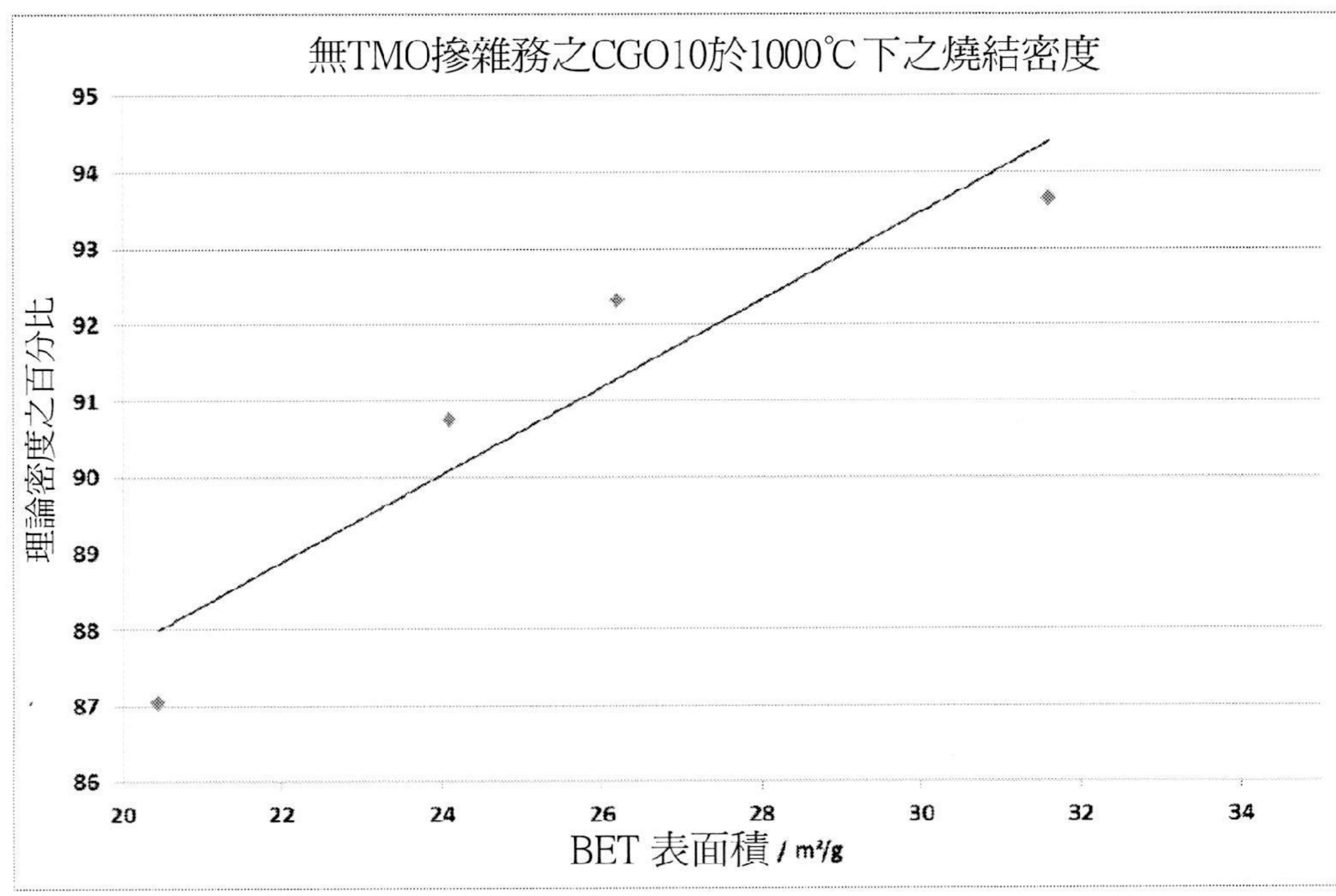


圖9

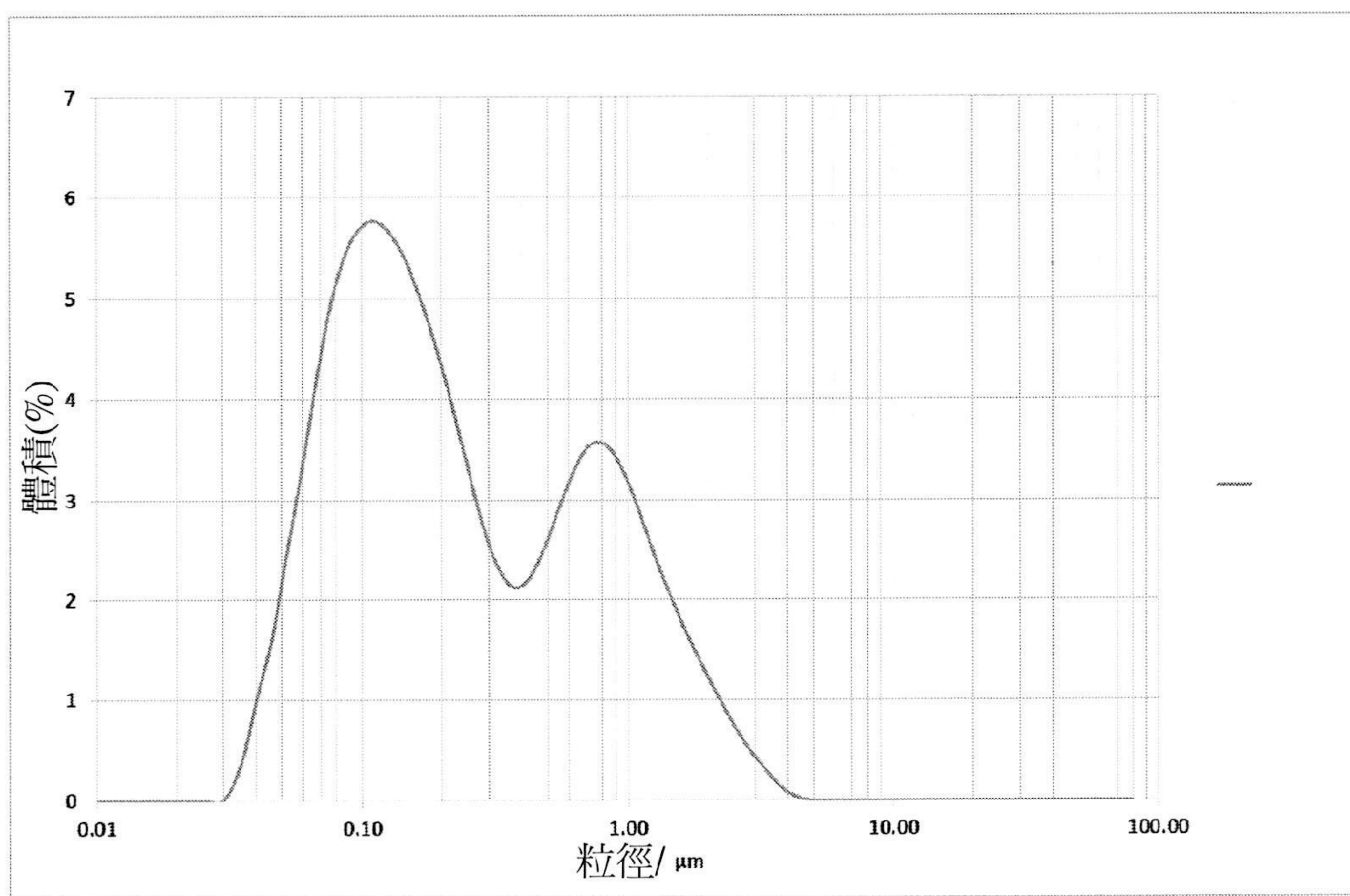


圖10

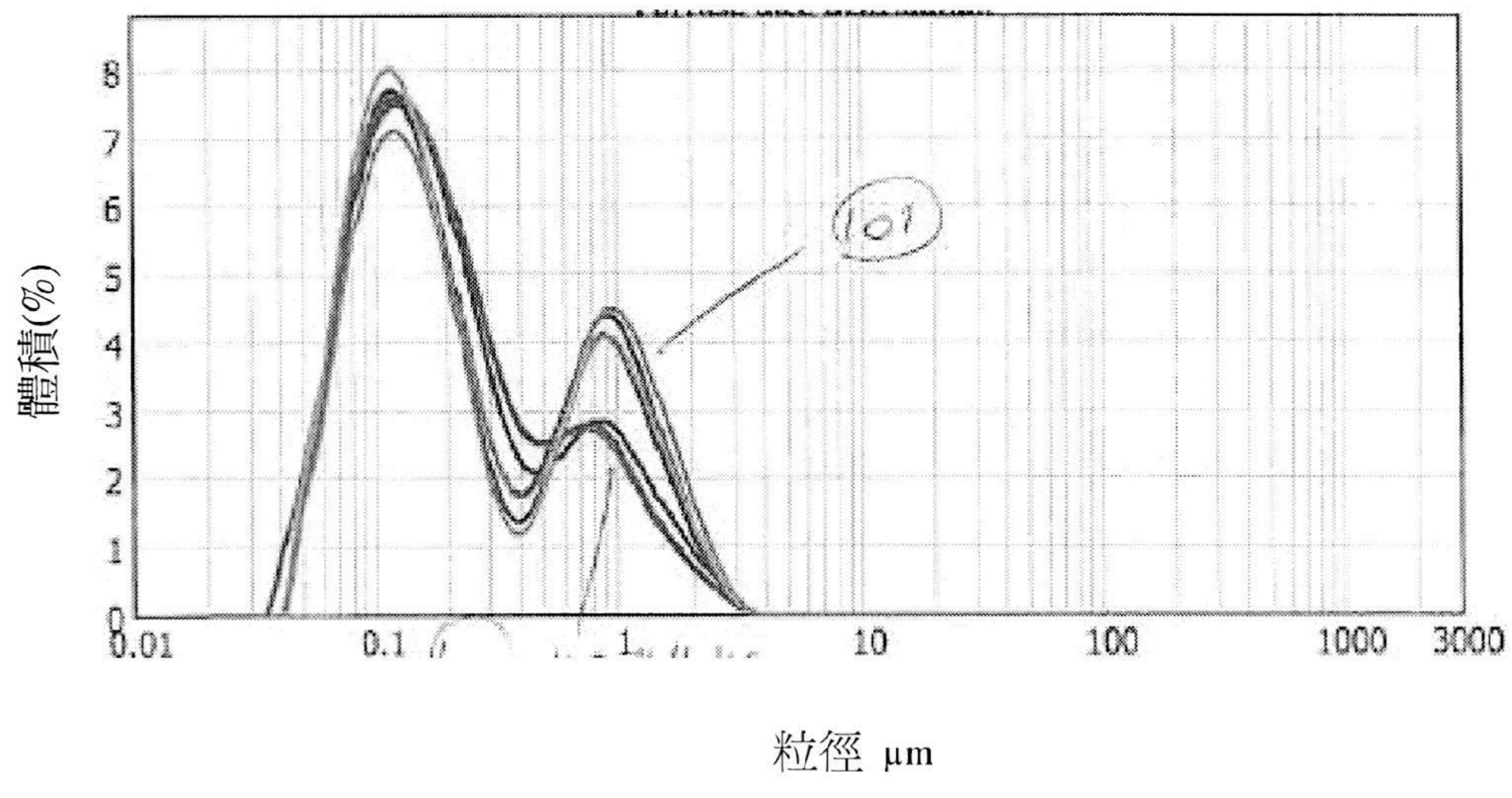


圖11

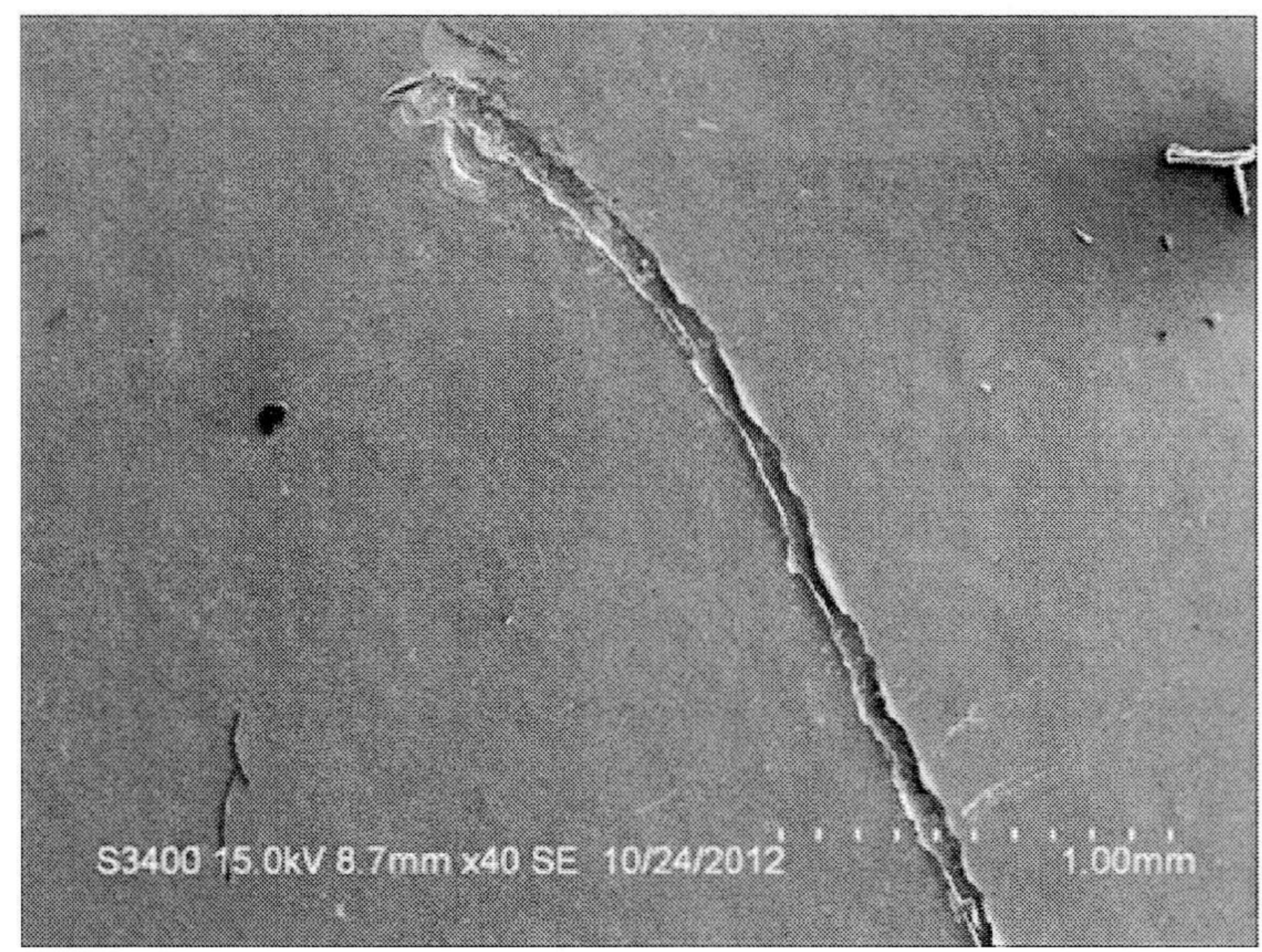


圖12