

[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 200710011257.7

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月12日

[11] 公开号 CN 101304092A

[22] 申请日 2007.5.11

[21] 申请号 200710011257.7

[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 张敏 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5页 附图1页

[54] 发明名称

一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及固体氧化物燃料电池，具体说是一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料及其应用，按质量百分比计，阴极材料由40-99%钙钛矿型复合氧化物、1-30%稀土氧化物掺杂的 CeO_2 和0-59%电解质材料组成；所述电解质材料为5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和/或5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 。利用本发明可改变阴极材料活性组份的结构，提高阴极材料催化氧化还原反应的活性，加速氧在阴极材料表面的解离吸附、氧物种在阴极材料表面的扩散、氧物种在三相界区域的传输过程以及电荷转移等电化学过程，提高固体氧化物燃料电池阴极的活性。

1. 一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料, 其特征在于: 按质量百分比计, 阴极材料由 40-99%钙钛矿型复合氧化物、1-30%稀土氧化物掺杂的 CeO_2 和 0-59%电解质材料组成; 所述电解质材料为 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和/或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 。

2. 按照权利要求 1 所述阴极材料, 其特征在于: 所述稀土氧化物掺杂的 CeO_2 为 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 中的一种或一种以上, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 。

3. 按照权利要求 1 所述阴极材料, 其特征在于: 所述钙钛矿型复合氧化物为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $0 < x < 1$ 或 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 。

4. 按照权利要求 1 所述阴极材料在中温固体氧化物燃料电池三合一组件 MEA 中的应用, 其特征在于: 所述 MEA 包括阳极基底 (1) 电解质膜 (2) 和阴极 (3), 阴极 (3) 由权利要求 1 所述阴极材料制成, 其在 1000-1300°C 烧结, 其厚度控制在 10 微米-100 微米之间。

5. 按照权利要求 4 所述的应用, 其特征在于:

所述 MEA 阳极基底 (1) 制作材料为金属复合陶瓷, 其中金属催化剂包括 Ni, Co, Cu, Rh, Fe, Pt, Pd, Mo 和/或 Ti, 氧化物包括 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$, 金属催化剂的质量百分比含量为 10%-60%之间;

电解质膜 (2) 制作材料为 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$, 电解质膜 (2) 的制备方法可以采用常规的无机膜的制备方法制备到阳极基底 (1) 上, 其厚度为 10 微米至 60 微米, 烧结温度在 1300°C-1450°C 区间范围内;

阴极 (3) 制作材料为 40-99%钙钛矿型复合氧化物、1-30%稀土氧化物掺杂的 CeO_2 和 0-59%电解质材料, 所述电解质材料为 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和/或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 ;

掺杂的 CeO_2 材料的合成采用柠檬酸法、水热合成法、甘氨酸法、共沉淀法或燃烧法, 在固体氧化物燃料电池阴极烧结前采用硝酸盐浸渍、机械混合、蒸汽沉积或高温固相扩散方法引入阴极中的钙钛矿型复合氧化物或电解质材料中, 其质量百分比含量在阴极中占 1%-30%; 阴极 (3) 采用流延法、丝网印刷法、涂敷法、气相沉积法或等离子体喷涂法制备在电解质膜 (2) 上, 在 1000-1300°C 烧结, 其厚度控制在 10 微米-100 微米之间。

一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料及其应用

技术领域

本发明涉及固体氧化物燃料电池，具体说是一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料及其应用。通过在阴极中引入具有高活性的稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料，改变阴极材料活性组份的结构，提高阴极材料催化氧还原反应的活性，从而推动了固体氧化物燃料电池技术的发展。

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、便携式电源等领域。

为了减少制造成本，提高稳定性，缩短启动时间，中温固体氧化物燃料电池（操作温度为 $650 - 800^\circ\text{C}$ ）是目前固体氧化物燃料电池研发的主流。中温固体氧化物燃料电池一般采用薄膜型阳极支撑结构，在这种电池中，阳极催化氢氧化的活性远高于阴极催化氧还原的活性。随着操作温度的降低，阴极极化电阻明显上升，成为制约固体氧化物燃料电池性能提高的关键因素。

发明内容

为了解决中温固体氧化物燃料电池中某些阴极材料氧离子导电率低所引起的催化氧还原反应活性低以及某些阴极材料虽然氧离子导电率较高但容易与电解质材料反应生成惰性的绝缘相的问题。本发明的目的在于提供一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料及其应用；通过在阴极中引入具有高活性的稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料，改变阴极材料活性组份的结构，提高阴极材料催化氧还原反应的活性，降低阴极极化电阻，从而有效提高电池的输出功率密度。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

一种中温固体氧化物燃料电池阴极材料，按质量百分比计，阴极材料由40-99%钙钛矿型复合氧化物、1-30%稀土氧化物掺杂的 CeO_2 和0-59%电解质材料组成；所述电解质材料为5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和/或5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 。稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料与阴极材料协同相互作用，改变了阴极材料活性组份的结构。

所述稀土氧化物掺杂的 CeO_2 为 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (LDC)、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (SDC)、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (GDC)、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (YDC)中的一种或一种以上，其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$ ；钙钛矿型复合氧化物为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM, $0 < x < 1$) 或 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCF, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)。

一种中温固体氧化物燃料电池(工作温度 $650-800^\circ\text{C}$)三合一组件MEA，

包括阳极基底,电解质膜和阴极,阴极由上述阴极材料制成,在 1000-1300°C 烧结,其厚度控制在 10 微米-100 微米之间;本发明在阴极中引入具有高活性的稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料,改变阴极材料活性组份的结构,通过调变该稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料中稀土氧化物的种类、掺杂量以及复合阴极中钙钛矿型复合氧化物的质量百分比含量,来提高阴极材料催化氧还原反应的活性,降低阴极极化电阻。

所述 MEA 阳极基底制作材料为金属复合陶瓷,其中金属催化剂包括 Ni, Co, Cu, Rh, Fe, Pt, Pd, Mo 和/或 Ti,氧化物包括 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$,金属催化剂的质量百分比含量为 10%-60%之间;

电解质膜制作材料为 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$;电解质膜的制备方法可以采用高温烧结、气相沉积、溶胶-凝胶、等离子体喷涂等各种常规的无机膜的制备方法制备到阳极基底上,其厚度为 10 微米至 60 微米,烧结温度在 1300°C-1450°C 区间范围内;

阴极可由钙钛矿型复合氧化物阴极材料构成,也可由钙钛矿型复合氧化物与电解质材料组成的复合材料构成,其中,钙钛矿型复合氧化物的质量百分比含量为 $\geq 40\%$;即阴极制作材料为 40-99%钙钛矿型复合氧化物、1-30%稀土氧化物掺杂的 CeO_2 和 0-59%电解质材料,所述电解质材料为 5-20mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 和/或 5-20mol% Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 ;

稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料的合成采用柠檬酸法、水热合成法、甘氨酸法、共沉淀法或燃烧法,在固体氧化物燃料电池阴极烧结前采用硝酸盐浸渍、机械混合、蒸汽沉积或高温固相扩散方法引入阴极钙钛矿型复合氧化物或电解质材料中,其质量百分比含量在阴极中占 1%-30%;阴极(3)采用流延法、丝网印刷法、涂敷法、气相沉积法或等离子体喷涂法制备在电解质膜(2)上,在 1000-1300°C 烧结,其厚度控制在 10 微米-100 微米之间。

所述三合一组件 MEA 的构造可以采用平板型、管型、扁管型、蜂窝型及其它各种构造方式;可以采用电解质膜自支撑型、阴极支撑型、阳极支撑型等多种结构。

本发明具有如下优点:

1. 本发明通过在阴极中引入具有高活性的稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料,改变阴极材料活性组份的结构,提高阴极材料催化氧还原反应的活性,加速氧在阴极材料表面的解离吸附、氧物种在阴极材料表面的扩散、氧物种在三相界区域的传输过程以及电荷转移等电化学过程,提高固体氧化物燃料电池阴极的活性,降低阴极极化电阻,提高固体氧化物燃料电池的性能。

- 2 该中温固体氧化物燃料电池 MEA 的制备工艺简单,可采用多种常规

制膜技术制备，具体为：首先，采用流延法、干压法或挤出成型法制备阳极/电解质组件。将钙钛矿型复合氧化物、电解质材料、稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料混匀，然后与粘结剂均匀混合制成浆料，通过流延法、丝网印刷法、涂敷法、气相沉积法或等离子体喷涂法将其制备在电解质膜上，最后在高温烧结而成。

3. 采用本发明制备的固体氧化物燃料电池，可通过调变稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料中稀土氧化物的种类、掺杂量以及复合阴极中钙钛矿型复合氧化物的质量比百分含量，来提高阴极材料催化氧还原反应的活性，有效降低电池在中温操作条件下的极化电阻，提高电池性能。

4. 本发明可用于平板型、管型、扁管型、蜂窝型等多种构型的固体氧化物燃料电池；适用于多种中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。

5. 在固体氧化物燃料电池的工作条件下，稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料与阴极材料协同相互作用，生成活性更高的表面反应位，从而加快阴极材料催化氧还原反应的速度，降低电池的极化电阻，提高输出功率密度。本发明可以避免由于某些阴极材料氧离子导电率低所引起的催化氧还原反应活性低的缺点以及某些阴极材料虽然氧离子导电率较高但容易与电解质材料反应生成惰性的绝缘相的缺点。

附图说明

图 1 为阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的结构示意图。

下面通过附图，结合实例对本发明进行进一步说明：

具体实施方式

实施例 1

LDC 改性的 LSM-YSZ 用于中温固体氧化物燃料电池复合阴极

如图 1 所示为中温固体氧化物燃料电池的结构示意图，包括阳极基底 1，电解质膜 2 和阴极 3。阳极基底由 50% 的 NiO 与 50% 的 YSZ 组成，采用轧膜法制备 800 微米厚的 NiO-YSZ 阳极基底，在其上涂敷一层含有厚度为 25 微米 YSZ 的有机浆料。干燥后，在 100 MPa 压力下压制，二合一在 1450°C 共烧 5 小时，得到阳极/电解质组件。

采用柠檬酸法合成 LDC 粉体。其中 La_2O_3 的摩尔掺杂量为 40%。将 LSM、YSZ、LDC 混匀后，其中 LSM 的含量为 60%，LDC 与 YSZ 的质量比为 1:3，然后与粘结剂均匀混合制成浆料，采用丝网印刷法涂敷在 YSZ 电解质膜表面，在 1200°C 焙烧 2 小时，得到厚度为 40 微米的阴极。

以氢气为燃料气，氧气为氧化气，在 $650-800^\circ\text{C}$ 测试电池性能。 800°C 时最大功率密度达到 $1.47 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，比未改性的电池提高 14.1%； 650°C 时最大功率密度达到 $0.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，比未改性的电池提高 180% 左右。

实施例 2

SDC 改性的 LSM-YSZ 用于中温固体氧化物燃料电池复合阴极

阳极基底由 60%的 NiO 与 40%的 YSZ 组成,通过流延法制备 1000 微米厚的 NiO-YSZ 阳极基底,在其上涂敷一层含有厚度为 25 微米 YSZ 的有机浆料。干燥后,在 100 MPa 压力下压制,二合一在 1400°C 共烧 5 小时,得到阳极/电解质组件。

采用水热法合成 SDC 粉体,其中 Sm_2O_3 的摩尔掺杂量为 20%。将 LSM、YSZ、SDC 混匀后,其中 LSM 的含量为 60%,SDC 与 YSZ 的质量比为 1:2,然后与粘结剂均匀混合制成浆料,采用涂敷法制备在 YSZ 电解质膜表面,在 1150°C 下焙烧 2 小时,得到厚度为 50 微米的阴极。

以氢气为燃料气,氧气为氧化气,在 650-800°C 测试电池性能。800°C 时最大功率密度达到 $1.63 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$;极化电阻为 $0.58 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$,比未改性的电池降低 41.4%。

实施例 3

GDC 改性的 LSM-YSZ 用于中温固体氧化物燃料电池复合阴极

阳极基底由 50%的 NiO 与 50%的 YSZ 组成,通过挤出成型法制备 800 微米厚管型 NiO-YSZ 阳极基底,采用喷涂法在阳极上负载一层厚度为 20 微米 YSZ 的有机浆料。干燥后二合一在 1450°C 共烧 5 小时,得到阳极/电解质组件。

采用硝酸盐浸滞法在 LSM-YSZ 复合物上浸滞 Gd、Ce 硝酸盐,其中 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的摩尔比为 1:9,LSM 的含量为 60%,GDC 与 YSZ 的质量比为 1:4,在 850°C 下焙烧得到 GDC 改性的 LSM-YSZ 粉体。然后与粘结剂均匀混合制成浆料,采用等离子体喷涂法制备在 YSZ 电解质膜表面,在 1000°C 下焙烧 2 小时,得到厚度为 20 微米的阴极。

以氢气为燃料气,氧气为氧化气,在 650-800°C 测试电池性能。800°C 时最大功率密度达到 $1.28 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,比未改性的电池提高 34.8%。

实施例 4

YDC 修饰的 LSM-YSZ 用于中温固体氧化物燃料电池复合阴极

阳极基底由 50%的 NiO 与 50%的 YSZ 组成,在一定压力下压制得到 1000 微米厚的平板型 NiO-YSZ 阳极,采用流延法在其表面制备 20 微米 YSZ 电解质膜,并在 1300°C 共烧 5 小时,得到阳极/电解质组件。

采用甘氨酸法合成 YDC 粉体,其中 Y_2O_3 的摩尔掺杂量为 15%。将 LSM、YSZ、YDC 混匀后,其中 LSM 的含量为 60%,YDC 与 YSZ 的质量比为 1:5,然后与粘结剂均匀混合制成浆料,采用流延法制备在 YSZ 电解质膜表面,在 1200°C 下焙烧 2 小时,得到厚度为 50 微米的阴极。

以氢气为燃料气,氧气为氧化气,在 650°C—800°C 测试电池性能。850°C 时最大功率密度达到 $1.52 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,比未改性的电池提高 17.8%。

实施例 5

在 LDC 改性的 LSM-YSZ 复合阴极中,研究复合阴极中钙钛矿型复合氧化物材料(LSM)的含量对电池性能的影响。

阳极基底由 50%的 NiO 与 50%的 YSZ 组成,采用轧膜法制备 800 微米厚的 NiO-YSZ 阳极基底,在其上涂敷一层含有厚度为 25 微米 YSZ 的有机浆料。干燥后,在 100 MPa 压力下压制,二合一在 1450°C 共烧 5 小时,得到阳极/电解质组件。

采用柠檬酸法合成 LDC 粉体,其中 La_2O_3 的摩尔掺杂量为 40%。将 LSM、YSZ、LDC 混匀后,其中固定 LDC 与 YSZ 的质量比为 1: 3,调变复合阴极中 LSM 的含量分别为 60%、50%、40%,然后与粘结剂均匀混合制成浆料,采用丝网印刷法涂敷在 YSZ 电解质膜表面,在 1200°C 下焙烧 2 小时,得到厚度为 40 微米的阴极。

以氢气为燃料气,氧气为氧化气,在 650-800°C 测试电池性能。在复合阴极中,LSM 含量为 60%时性能最高,其次是 50%,40%性能最低。800°C 时复合阴极中 LSM 含量为 60%时最大功率密度为 $1.47 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,LSM 含量为 40%时最大功率密度为 $1.12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。



图 1