



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107112545 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201580062497.2
 (22)申请日 2015.07.21
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107112545 A
 (43)申请公布日 2017.08.29
 (30)优先权数据
 2014-236434 2014.11.21 JP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.05.17
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2015/070647 2015.07.21
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02016/080019 JA 2016.05.26
 (73)专利权人 住友电气工业株式会社
 地址 日本国大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (72)发明人 野田阳平 真岛正利 俵山博匡
 水原奈保 平岩千寻 东野孝浩
 (74)专利代理机构 北京瑞盟知识产权代理有限公司 11300
 代理人 刘昕

(56)对比文件
 CN 1897337 A,2007.01.17,
 CN 1305864 A,2001.08.01,
 CN 1794502 A,2006.06.28,
 EP 0763864 A1,1997.03.19,
 US 2013095408 A1,2013.04.18,
 WO 2016080019 A1,2016.05.26,
 CN 101304092 A,2008.11.12,
 CN 103811772 A,2014.05.21,
 CN 101767008 A,2010.07.07,
 CN 101964422 A,2011.02.02,
 CN 102651477 A,2012.08.29,
 Gilles Taillades.Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing.《Microporous and Mesoporous Materials》.2011,(第145期), Takehisa Fukui.Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles.《Journal of Power Sources》.2002,(第110期), (续)

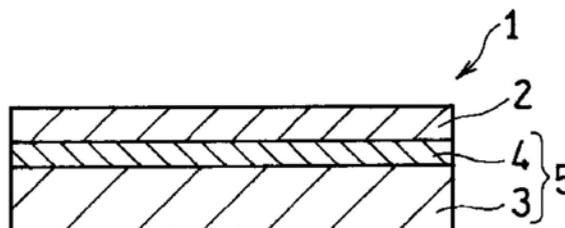
审查员 李改

(51)Int.Cl.
 H01M 4/88(2006.01) (续)

权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称
 用于固体氧化物燃料电池的阳极及其制造方法,以及用于燃料电池的电解质层-电极接合体的制造方法

(57)摘要
 本发明提供了一种能够提高固体氧化物燃料电池输出的阳极的制造方法。用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法包括:第一步骤,将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物进行成型;以及第二步骤,在含有50体积%以上的氧气的气氛下,在1100℃至1350℃下燃烧在第一步骤中获得的成型物以形成阳极。



CN 107112545 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 8/02(2016.01)

H01M 8/12(2016.01)

(56)对比文件

Takehisa Fukui. Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles.《Journal of Power Sources》.2002,(第110期),

1. 一种用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,该方法包括:

第一步骤,将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物进行成型;以及

第二步骤,在含有50体积%以上的氧气的气氛中,在1100℃至1350℃下燃烧在所述第一步骤中获得的成型物以形成阳极。

2. 根据权利要求1所述的用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,其中,所述钙钛矿氧化物具有 AXO_3 晶体结构,其中A位点包含Ba且X位点包含Ce和Y。

3. 根据权利要求1或2所述的用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,其中,所述混合物中的所述镍化合物与所述钙钛矿氧化物的体积比为50/50至75/25。

4. 根据权利要求1或2所述的用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,其中,在所述第二步骤中,在含有80体积%以上的氧气的气氛中,在1200℃至1350℃下燃烧所述成型物。

5. 根据权利要求1或2所述的用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,其中,所述混合物进一步包含交联剂;并且

在所述第一步骤之后所述第二步骤之前,所述制造方法进一步包括:通过在450℃以上且低于800℃的条件下加热所述成型物除去所述交联剂的步骤。

6. 根据权利要求1或2所述的用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,在所述第一步骤之后所述第二步骤之前,进一步包括:在800℃以上且低于1100℃的条件下煅烧所述成型物的步骤。

7. 一种由根据权利要求1或2所述的方法得到的用于固体氧化物燃料电池的阳极。

8. 一种用于燃料电池的电解质层-电极接合体的制造方法,所述电解质层-电极接合体包括固体电解质层和支承所述固体电解质层的阳极,所述方法包括:

步骤A:将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍氧化物的混合物进行成型;

步骤B:在步骤A中得到的成型物的其中一个主表面上用浆料形成涂膜,所述浆料包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物;以及

步骤C:在含有50体积%以上的氧气的气氛下,在1100℃至1350℃下,燃烧具有所述涂膜的所述成型物,以从所述成型物生成所述阳极,从所述涂膜生成所述固体电解质层,并使所述阳极和所述固体电解质层一体化。

用于固体氧化物燃料电池的阳极及其制造方法,以及用于燃料电池的电解质层-电极接合体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于固体氧化物燃料电池的阳极,特别是涉及一种对于阳极制造方法的改进。

背景技术

[0002] 具有质子传导性的钙钛矿氧化物在中温范围表现出高传导性,是一种用于制造中温燃料电池的固体电解质的潜在材料。为了烧结钙钛矿氧化物以形成固体电解质,需要高温下的热处理。

[0003] 固体氧化物燃料电池的阳极(燃料电极)包含作为催化剂的Ni成分,并进一步包含固体电解质以抑制Ni成分颗粒的聚集和调节热膨胀率。包含固体电解质和Ni成分的阳极一般通过混合固体电解质和氧化镍,并将得到的混合物共烧结而形成。

[0004] 非专利文献1描述了在空气中,将包含NiO和 $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-s}$ 的小球在1450°C下燃烧5小时。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Journal of Power Sources 193 (2009) pp 400-407

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 然而,如非专利文献1所述,当钙钛矿氧化物用于阳极并在高温下进行共烧结时,氧化镍发生聚集。氧化镍的粒径由聚集而增大,阳极中的三相界面减少,反应电阻增大,因而不能获得高输出。相反,如果降低共烧结的温度以抑制氧化镍的聚集,将难以进行钙钛矿氧化物的烧结,直流电阻增大,因而不能获得高输出。

[0010] 本发明的目的在于,提供一种能够提高固体氧化物燃料电池的输出的阳极、一种阳极的制造方法,以及一种用于燃料电池的电解质层-电极接合体。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 本发明的一个方面涉及一种用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,该方法包括:第一步骤,将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物进行成型;以及第二步骤,在含有50体积%以上氧气的气氛下,在1100°C至1350°C下燃烧在第一步骤中获得的成型物以形成阳极。

[0013] 本发明的另一方面涉及由上述方法获得的用于固体氧化物燃料电池的阳极。

[0014] 本发明的另一方面涉及一种用于燃料电池的电解质层-电极接合体的制造方法,该电解质层-电极接合体包括固体电解质层和支承固体电解质层的阳极,该方法包括:

[0015] 步骤A:将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍氧化物的混合物进行成型;

[0016] 步骤B:在步骤A中得到的成型物的其中一个主表面上用浆料形成涂膜,该浆料包

含具有质子传导性的钙钛矿氧化物;以及

[0017] 步骤C:在含有50体积%以上的氧气的气氛下,在1100℃至1350℃下,燃烧其上具有涂膜的成型物,以从成型物生成阳极,从涂膜生成固体电解质层,并使所述阳极和所述固体电解质层一体化。

[0018] 技术效果

[0019] 根据本发明,可以抑制反应电阻和/或直流电阻的增大,并增加固体氧化物燃料电池的输出。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明的一个实施方式的制造方法而得到的包括阳极或电解质层-电极接合体的电池结构体的剖视示意图。

[0021] 图2是包括图1的电池结构体的燃料电池的剖视示意图。

[0022] 图3是实施例1的阳极(还原后)的一部分的扫描电镜(SEM)照片。

[0023] 图4是对比例1的阳极(还原后)的一部分的SEM照片。

[0024] 图5是实施例1的固体电解质层表面的SEM照片。

[0025] 图6是对比例1的固体电解质层表面的SEM照片。

具体实施方式

[0026] [发明的实施方式的说明]

[0027] 首先,列出并说明本发明实施方式的内容。

[0028] (1)本发明的第一实施方式涉及一种用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法,该方法包括:第一步骤(成型步骤),将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物进行成型;以及

[0029] 第二步骤(主要燃烧步骤),在含有50体积%以上的氧气的气氛下,在1100℃至1350℃下燃烧在第一步骤中获得的成型物以形成阳极。

[0030] 为利用钙钛矿氧化物形成固体电解质,需要在高温下进行烧结。但是,在制作包含固体电解质和镍化合物的阳极时,当钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物在高温下烧结时,镍化合物聚集,且三相界面减少。相反,如果混合物在低温下燃烧,镍化合物的聚集在一定程度上受到抑制。但是钙钛矿氧化物和镍化合物的烧结不能顺利进行,且阳极的直流电阻增加。

[0031] 根据本发明的一个实施例,在燃烧钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物时,燃烧在低于现有技术的1100℃至1350℃的条件下进行。因此,能够抑制镍化合物的聚集,并抑制由于三相界面的减少而引起的反应电阻的增大。进而,由于混合物在含有50体积%以上的氧气的富氧气氛中燃烧,因此尽管温度较低,但钙钛矿氧化物和镍化合物的烧结(共烧结)仍能顺利进行。因此,能够抑制阳极直流电阻的增大。

[0032] 因此,当使用该实施方式中获得的阳极时,能够增大固体氧化物燃料电池的输出。根据本发明的一个实施方式的制造方法获得的阳极用于质子陶瓷燃料电池(PCFC)。

[0033] (2)钙钛矿氧化物优选具有 AXO_3 晶体结构,其中A位点包含Ba、X位点包含Ce和Y。使用这种氧化物时,即使温度范围较低,即大约为400℃至600℃,也能获得高质子传导性,而

这一点有利于降低燃料电池的操作温度。

[0034] (3) 混合物中的镍化合物与钙钛矿氧化物的体积比(=镍化合物/钙钛矿氧化物)优选为50/50至75/25。当体积比在上述范围内时,能更容易地抑制镍化合物的聚集。

[0035] (4) 在第二步骤中,优选在含有80体积%以上的氧气的气氛中,并在1200℃至1350℃下燃烧成型物。此时,氧化物和镍化合物的烧结能顺利进行,且能进一步提高对镍化合物的聚集的抑制效果。

[0036] (5) 混合物可以进一步包含交联剂。并且上述制造方法可以在第一步骤之后及第二步骤之前进一步包括:除去交联剂的步骤(去交联步骤),该步骤是在450℃以上且低于800℃的条件下加热成型物。此时,能够提高混合物的成型性,并且由于去交联步骤减少了阳极中的交联剂残留,因此抑制了阳极性能的下降。

[0037] (6) 在第一步骤之后以及在第二步骤之前,上述制造方法可以进一步包括:在800℃以上且低于1100℃的条件下煅烧成型物的步骤(煅烧步骤)。在主要燃烧步骤(第二步骤)前进行煅烧能进一步提高氧化物和镍化合物的烧结程度。

[0038] (7) 本发明的另一个实施方式涉及由上述制造方法得到的用于固体氧化物燃料电池的阳极。根据这种阳极,镍化合物的聚集受到抑制,且钙钛矿氧化物和镍化合物的烧结程度高。因此,抑制了反应电阻和/或直流电阻的增大,并且提高了燃料电池的输出。

[0039] (8) 本发明另一个实施方式涉及一种用于燃料电池的电解质层-电极接合体的制造方法,该电解质层-电极接合体包括固体电解质层和支承该固体电解质层的阳极。该方法包括:

[0040] 步骤A:将包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物和镍氧化物的混合物进行成型;

[0041] 步骤B:在步骤A中得到的成型物的其中一个主表面上用浆料形成涂膜,该浆料包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物;以及

[0042] 步骤C:在含有50体积%以上的氧气的气氛下,在1100℃至1350℃下,燃烧其上具有涂膜的成型物,以从成型物生成阳极,从涂膜生成固体电解质层,并使所述阳极和所述固体电解质层一体化。

[0043] 根据该实施例,能够得到能增加固体氧化物燃料电池输出的电解质层-电极接合体(阳极支承固体电解质层)。

[0044] [本发明具体实施方式的细节]

[0045] 参照附图说明本发明实施方式的具体实施例。本发明的范围并非由这些描述性实施例限定,而是由所附的权利要求的范围限定,并且,本发明的范围意在涵盖权利要求的等同含义和范围的所有变型和等价方式。

[0046] [用于固体氧化物燃料电池的阳极的制造方法]

[0047] 进行第一步骤(成型步骤)和第二步骤(主要燃烧步骤)以形成阳极。根据需要,可以在第一步骤之后以及第二步骤之前进行去除交联剂的步骤(去交联步骤)和/或煅烧步骤。如果进行了去交联步骤和煅烧步骤,则优选在去交联步骤之后进行煅烧步骤。以下具体说明每一步骤。

[0048] (第一步骤(成型步骤))

[0049] 在成型步骤中,使包含钙钛矿氧化物和镍化合物的混合物成型为特定形状。可以使用公知方法进行混合与成型。可以根据燃料电池决定成型物的形状,例如可以为小球状、

盘状或片状。

[0050] 所使用的钙钛矿氧化物具有质子传导性。例如,可以使用公知用于燃料电池的阳极的材料。钙钛矿氧化物具有 AXO_3 晶体结构(也包括 $AXO_{3-\delta}$ 晶体结构,其中 δ 代表氧离子缺位浓度),A位点优选包括Ba,X位点优选包含选自Ce,Zr和Y中的至少一种。 AXO_3 晶体结构是一种类似于 $CaTiO_3$ 的晶体结构。A位点元素的离子半径大于X位点的元素。

[0051] 钙钛矿氧化物的具体示例包括BZY ($BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, $0 < x \leq 0.5$),BCY ($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, $0 < x \leq 0.5$),以及BZCY ($BaZr_{1-x}Y_{x-y}Ce_yO_{3-\delta}$, $0.5 < x < 1$, $0 < y \leq 0.5$)。这些氧化物可以单独或组合使用。一部分占据X位点的Ce,Zr和/或Y原子可以被其他元素取代(例如其他镧系元素)。在上述钙钛矿氧化物中,优选A位点包含Ba且X位点包含Ce和Y。具体地,优选BCY。

[0052] 在上述钙钛矿氧化物,氧离子缺位浓度可以为 $0 \leq \delta \leq 0.15$ 或 $0 \leq \delta \leq 0.11$ 。

[0053] 可使用的镍化合物的示例包括氢氧化物、盐(无机酸盐,如碳酸盐)以及卤化物。镍的氧化物,如氧化镍(NiO)是优选的。这些镍化合物可以单独或组合使用。

[0054] 混合物中的镍化合物和钙钛矿氧化物的体积比(=镍化合物/钙钛矿氧化物)可以为40/60至80/20的范围,例如,优选为50/50至75/25的范围,更优选为55/45至70/30的范围。当体积比在上述范围内时,可易于在燃烧过程中提高烧结程度并有效抑制镍化合物的聚集。

[0055] 根据需要,混合物可以包含除钙钛矿氧化物和镍化合物以外的其他金属化合物,例如,元素周期表第2到4族的金属化合物(氧化物和/或碳酸盐),如氧化钡、碳酸钡、氧化铈、氧化锆、氧化钇。这些金属化合物可以单独或组合使用。

[0056] 混合物进一步包含交联剂。交联剂提高混合物的成型性。交联剂的示例包括公知用于燃料电池的电极的材料。其示例包括聚合物交联剂,如纤维素等纤维素衍生物(纤维素醚)、乙烯基酯树脂(包括皂化乙烯基酯树脂,如聚乙烯醇)、丙烯酸树脂、以及蜡,如石蜡。相对于100质量份的钙钛矿氧化物和镍化合物的总量,交联剂可以例如为1至15质量份或3至10质量份。

[0057] 根据需要,混合物可以包含分散介质,如水和/或有机溶剂(例如碳氢化合物,如甲苯;醇,例如乙醇和异丙醇;以及卡必醇,如丁基卡必醇醋酸酯)。根据需要,混合物可以包含添加剂,如表面活性剂和/或抗絮凝剂(如多羧酸)。

[0058] 在成型步骤中,可以根据需要将混合这些原料制成的混合物进行造粒,然后成型。根据需要,可将造粒物粉碎再成型。

[0059] (去交联步骤)

[0060] 当成型步骤中将包含交联剂的混合物进行成型后,优选在去交联步骤中去除残留于成型物中的交联剂。去除交联剂可以抑制阳极性能的下降。

[0061] 在去交联步骤中,加热成型物以去除交联剂。在去交联步骤中,可以在能使交联剂高温分解等而去除,且避免镍化合物聚集的温度(优选不会进行钙钛矿氧化物和镍化合物的烧结的温度)下进行加热。可以根据交联剂种类等选择加热温度,例如为 450°C 以上、 500°C 以上、或 700°C 以上。加热温度优选低于煅烧温度和/或主要燃烧温度,例如可以低于 800°C 。

[0062] (煅烧步骤)

[0063] 在主要燃烧步骤之前,在煅烧步骤中煅烧在成型步骤或去交联步骤中得到的成型物。进行煅烧步骤的温度低于主要燃烧步骤的温度。进行煅烧步骤时,煅烧温度优选高于去交联步骤的温度。进行煅烧步骤能提高后续步骤的可操作性和/或可加工性。

[0064] 煅烧温度优选为800℃以上且低于1100℃,或者为900℃至1050℃。

[0065] 煅烧可以在空气中进行,或者与主要燃烧步骤一样,在富氧气氛下进行。煅烧气氛的氧含量范围可以选自与主要燃烧步骤的氧含量相同的范围。

[0066] 可以在常压或高压下进行煅烧。

[0067] (第二步骤(主要燃烧步骤))

[0068] 在主要燃烧步骤中,燃烧成型步骤(或去交联步骤或煅烧步骤)中得到的成型物。在该过程中,重要的是在相对低温且在富氧气氛中燃烧造型物。当在上述条件下进行燃烧时,能够提高钙钛矿氧化物和镍化合物的烧结程度并抑制镍化合物的聚集。

[0069] 主要燃烧在含有50体积%以上氧气的气氛中进行。主要燃烧气氛中的氧含量优选为80%以上,或可以为90体积%以上。气氛中的氧气含量为100体积%以下。优选在氧气含量为100体积%的气氛中进行主要燃烧。当在上述富氧气氛中进行主要燃烧时,即使在低温下也能有效烧结钙钛矿氧化物和镍化合物。主要燃烧的气氛余量例如为惰性气体,如氮气或氩气,或空气(或空气的组成成分)。

[0070] 主要燃烧温度为1100℃至1350℃,优选1200℃至1350℃,更优选1250℃至1350℃。当主要燃烧温度低于1100℃时,烧结不充分,且直流电阻增加。当主要燃烧温度高于1350℃时,镍化合物的聚集增多。在任何一种情况下,都难以提高输出。

[0071] 可以在常压或高压下进行主要燃烧。

[0072] 如上所述,由第一步骤和第二步骤(根据需要,还进行去交联步骤和/或煅烧步骤)形成阳极。

[0073] 得到的阳极为多孔结构,其中形成作为催化剂成分的钙钛矿氧化物(固体电解质材料)和氧化镍(NiO)的复合氧化物等。该阳极作为固体氧化物燃料电池(具体为PCFC)的阳极使用。安装于燃料电池中的阳极使供应的氢气等燃料氧化,以进行释放质子和电子的反应(燃料的氧化反应)。

[0074] 在由上述制造方法得到的阳极中,与现有技术的阳极相比,镍化合物的聚集受到了抑制,因此生成的氧化镍颗粒尺寸小,从而氧化镍更均匀地分散于阳极中。因此,能够增加阳极中的三相界面,从而能抑制反应电阻的增大。

[0075] 根据上述具体实施方式,阳极中的氧化镍的平均粒径能降低至较低水平,例如0.5至3 μm 或0.5至2 μm 。

[0076] 可通过例如拍摄阳极一部分的SEM照片,测量某一面积区域内包含的多个(例如50个)颗粒的等价圆(与颗粒剖面的面积相同的圆)的直径,并对结果求平均,来算出氧化镍的平均粒径。或者,也可以基于包含于阳极的氧化镍还原为Ni之后的阳极的SEM照片来估算氧化镍的平均粒径。具体地,在还原后的阳极部分的SEM照片中,镍颗粒的外部轮廓和包围镍颗粒的空洞(还原去除氧所形成的空洞)可被视为构成了原氧化镍的形状。对于这种镍颗粒和包围其的空洞,可以测量该部分的等价圆的直径,并计算在多个位置(例如50个)测量的直径的平均值,以确定氧化镍的平均粒径。这样计算的平均值与由如上所述的氧化镍部分的等价圆直径所得到的平均值区别不大,可以作为氧化镍的平均粒径。

[0077] 阳极厚度范围例如大约为10 μm 至2mm,或可以为10至100 μm 。阳极厚度可以加大,以使阳极作为支承体支承固体电解质层。在该情况下,阳极厚度可以选自大约100 μm 至2mm的范围。

[0078] [电解质层-电极接合体的制造方法]

[0079] 在根据本发明另一具体实施方式的制造方法中,制造电解质层-电极接合体(此处也可以简称为接合体),其包括固体电解质层和支承固体电解质层的阳极。

[0080] 如上所述,接合体的制造方法包括步骤A(成型步骤)、步骤B(涂膜形成步骤)以及步骤C(主要燃烧步骤)。步骤A和步骤C对应于上述阳极制造方法的第一步骤(成型步骤)和第二步骤(主要燃烧步骤)。在步骤A之后及步骤C之前,还可以包括去除交联剂的去交联步骤和/或煅烧步骤。去交联步骤可以在步骤A和步骤B之间进行,和/或在步骤B和步骤C之间进行。煅烧步骤可以在步骤A和步骤B之间进行,和/或在步骤B和步骤C之间进行,且优选在步骤A和步骤B之间进行。在以下说明书中,更具体地说明每一步骤。

[0081] (步骤A(成型步骤))

[0082] 成型步骤与上述阳极的制造方法的第一步骤(成型步骤)相同,因此此处可以引用第一步骤的说明。

[0083] (去交联步骤(第一去交联步骤))

[0084] 当包含交联剂的混合物在成型步骤中成型时,优选在去交联步骤(第一去交联步骤)中去除残留在成型物中的交联剂。第一去交联步骤与阳极制造方法中的去交联步骤相同,因此此处可以引用上述对去交联步骤的说明。

[0085] 甚至当在成型步骤中使用包含交联剂的混合物时,也无需在成型步骤和涂膜形成步骤之间进行去交联步骤(第一去交联步骤),而可以在涂膜形成步骤和主要燃烧步骤之间进行去交联步骤(第二去交联步骤)。

[0086] (煅烧步骤)

[0087] 在煅烧步骤中,煅烧在成型步骤或第一去交联步骤中获得的成型物。可以在阳极制造方法中的煅烧步骤的条件下进行煅烧步骤。当进行煅烧步骤时,可以提高后续步骤的可操作性和/或可加工性。

[0088] (步骤B(涂膜形成步骤))

[0089] 在涂膜形成步骤中,在成型步骤、第一去交联步骤、或煅烧步骤中得到的成型物上形成作为固体电解质层的前驱体的涂膜。在成型物的其中一个主表面上用浆料形成涂膜,所述浆料包含具有质子传导性的钙钛矿氧化物。可以通过利用公知的涂布机或丝网印刷机的公知方法形成涂膜。

[0090] 浆料中的钙钛矿氧化物可以适当选自第一步骤中说明的示例。涂膜形成步骤中使用的钙钛矿氧化物可以与成型步骤的混合物中使用的钙钛矿氧化物相同,也可以不同。由于可以将燃烧时的阳极的热膨胀率和固体电解质层的热膨胀率调整为相互接近,因此使用相同的氧化物利于抑制翘曲或分离。

[0091] 浆料可进一步含有选自第一步骤中说明示例的金属化合物。

[0092] 浆料可进一步含有交联剂。交联剂可适当选自第一步中说明的示例。相对于100质量份的钙钛矿氧化物,交联剂的量可以为例如10至300质量份,或100至200质量份。

[0093] 根据需要,浆料可包含分散介质,如水和/或有机溶剂(如第一步骤中说明的示

例)。根据需要,浆料可包含添加剂,如表面活性剂和/或抗絮凝剂(聚羧酸等)。

[0094] 涂膜形成后,可以根据需要干燥成型物及其上的涂膜。

[0095] 可以适当调整浆料的涂覆量,以使燃烧涂膜所得到的的固体电解质层的厚度例如在1至50 μm ,优选3至20 μm 的范围内。当固体电解质层的厚度在该范围内时,固体电解质层的电阻优选地被抑制在低水平。

[0096] (去交联步骤(第二去交联步骤))

[0097] 为了抑制固体电解质层性能降低,当涂膜包含交联剂时,优选在涂膜形成步骤之后及主要燃烧步骤前进行去除交联剂的去交联步骤(第二去交联步骤)。当成型步骤中使用交联剂且未进行第一去交联步骤时,可以进行第二去交联步骤以去除残留在涂膜中的交联剂以及残留在成型物中的交联剂;并且,能够抑制阳极性能的下降。

[0098] 可以根据涂膜中所含的交联剂的种类和/或成型物中所含的交联剂的种类适当设定第二去交联步骤的条件。更具体地,可以在阳极制造方法中的去交联步骤中说明的条件中适当选择来进行去交联步骤。

[0099] (步骤C(主要燃烧步骤))

[0100] 在主要燃烧步骤中,将涂膜形成步骤或第二去交联步骤中所获得的成型物及其涂膜在相对低温及富氧气氛下燃烧。由于主要燃烧步骤,成型物转化为阳极,且涂膜转化为固体电解质层。由此获得了由阳极和固体电解质层一体化而成的接合体。

[0101] 进行主要燃烧步骤的条件可以参照在阳极制造方法中的主要燃烧步骤(第二步)中说明的条件。主要燃烧步骤中形成的固体电解质层在燃料电池中具有仅将阳极中生成的质子传导给阴极的功能。

[0102] 图1是包含根据本发明的具体实施方式的制造方法所得到的阳极或接合体的电池结构体的剖视示意图。

[0103] 电池结构体1包括阴极2、阳极3以及置于二者之间的固体电解质层4。阳极3和固体电解质层4一体化形成电解质层-电极接合体5。

[0104] 阳极3的厚度大于阴极2的厚度,且阳极3作为支承固体电解质层4(或电池结构体1)的支承体。附图所描述的实施例是非限制性的。阳极3的厚度不必大于阴极2的厚度。例如阳极3的厚度可以大致与阴极2的厚度相等。

[0105] 当通过根据本发明具体实施方式的制造方法来制造阳极3或接合体5时,避免了阳极3的反应电阻和/或直流电阻增大,能够增加燃料电池的输出。

[0106] 图2是包括图1所示的电池结构体的燃料电池(固体氧化物燃料电池)的剖视示意图。

[0107] 燃料电池10包括:电池结构体1;分离器22,其包括氧化剂通路23,氧化剂通过该氧化剂通路23供给至电池结构体1的阴极2;以及分离器52,其包括燃料通路53,燃料通过该燃料通路53供给至阳极3。在燃料电池10中,电池结构体1夹在阴极侧的分离器22和阳极侧的分离器52之间。

[0108] 阴极侧分离器22的氧化剂通路23与电池结构体1的阴极2对置。阳极侧分离器52的燃料通路53与阳极3对置。

[0109] 氧化剂通路23包括:氧化剂入口,氧化剂通过该氧化剂入口流入;以及氧化剂出口,反应生成的水、未使用的氧化剂等通过该氧化剂出口排出(二者均未图示)。氧化剂的一

个示例为含氧气体。燃料通路53包括流入燃料气体的燃料气体入口以及排出未使用燃料和反应中生成的 H_2O , N_2 , CO_2 等的燃料气体出口(二者均未图示)。燃料气体的示例包括氢气、甲烷、氨气以及一氧化碳气体。

[0110] 燃料电池10可进一步包含置于阴极2和阴极侧分离器22之间的阴极侧集电器21, 以及置于阳极3和阳极侧分离器52之间的阳极侧集电器51。除集电功能外, 阴极侧集电器21还具有分散经氧化剂通路23导入到阴极2的氧化剂气体, 以将该氧化剂气体提供给阴极2的功能。除集电功能外, 阳极侧集电器51还具有分散经燃料通路53导入到阳极3的燃料气体, 以将该燃料气体提供给阳极3的功能。在这方面, 每个集电器优选具有充分的透气性结构。集电器21和51不是燃料电池10的必要组件。

[0111] 由于燃料电池10包含质子传导性固体电解质, 燃料电池10可以在低于 $700^\circ C$, 优选在约 $400^\circ C$ 至 $600^\circ C$ 的中温范围内发挥作用。

[0112] (阴极)

[0113] 阴极具有能够吸收并离子化氧气分子的多孔结构。在阴极2上, 氧离子和固体电解质层4传导的质子之间发生反应(氧的还原反应)。从氧化剂通路导入的氧化剂(氧气)离子化后生成氧离子。

[0114] 阴极的材料例如可以是已知用于燃料电池的阴极的材料。特别地, 优选包含镧系元素并具有钙钛矿结构(例如铁氧矿、水锰矿、和/或辉钴矿)的化合物。在这些材料中, 更优选还包含锶的材料。具体示例包括铁酸镧锶钴(LSCF, $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $\delta =$ 氧离子缺位浓度), 亚锰酸镧锶(LSM, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, $0 < x < 1$, $\delta =$ 氧离子缺位浓度), 以及钴酸镧锶(LSC, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, $0 < x < 1$, $\delta =$ 氧离子缺位浓度)。

[0115] 对于这些钙钛矿氧化物, 氧离子缺位浓度 δ 可以为 $0 \leq \delta \leq 0.15$ 或 $0 \leq \delta \leq 0.11$ 。

[0116] 从促进质子和氧化物之间反应的观点出发, 阴极2可以包含如Pt等催化剂。可以在上述材料中混合催化剂并烧结得到的混合物而得到包含催化剂的阴极2。阴极2的厚度无特别限定, 可以约为5至 $40\mu m$ 。

[0117] 可以由公知方法形成阴极。可以用与制造阳极相似的方法制造阴极。根据需要, 与制造阳极相同, 可以在制造阴极时加入交联剂、添加剂、和/或分散介质。这些组分可以适当选自关于阳极的实施例。

[0118] 根据需要, 可以在阴极2和固体电解质层4之间形成缓冲层。

[0119] (分离器)

[0120] 当层压两个以上的电池结构体以形成燃料电池时, 例如, 将电池结构体1、阴极侧分离器22以及阳极侧分离器52层压而构成一个单元。例如, 两个以上的电池结构体1可以通过两侧设有气体通路(氧化剂通路及燃料通路)的分离器相互串联。

[0121] 从电传导性和耐热性观点出发, 分离器材料的示例包括耐热合金, 如不锈钢、镍基合金、铬基合金。其中, 优选廉价的不锈钢。由于PCFC的操作温度约为 $400^\circ C$ 至 $600^\circ C$, 不锈钢可以用作分离器的材料。

[0122] (集电器)

[0123] 作为阴极侧集电器和阳极侧集电器使用的结构体示例包括含有银、银合金、镍、镍合金等的金属多孔体、金属网、冲压金属以及延展金属。其中, 由于其质轻且具有透气性, 优选金属多孔体。具体地, 优选具有三维网状结构的金属多孔体。三维网状结构是指构成金属

多孔体的棒状或纤维状金属相互三维连接而形成的网状结构。其示例包括海绵状结构以及无纺布状结构。

[0124] 可以在上述金属上涂覆具有连续孔隙的树脂多孔体而形成金属多孔体。在金属涂覆处理后,去除内部的树脂以形成金属多孔体骨架内部的空洞,从而构成中空结构。具有这种结构的一个市售金属多孔体的示例为镍的“Celmet”,由住友电气工业株式会社制造。

[0125] 可以使用上述制造方法得到的阳极或电极-电极接合体,由公知方法制造燃料电池。

[0126] 实施例

[0127] 以下利用不限制本发明范围的实施例和比较例具体说明本发明。

[0128] 实施例1

[0129] (1) 电池结构体的制造

[0130] 通过以下步骤制造电池结构体:

[0131] 将BCY ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \approx 0.1$)) 和NiO与交联剂(Celuna WF-804和Celuna WF-610,由中京油脂有限公司制造)、添加剂(Celuna D-305,由中京油脂有限公司制造)以及适当量的乙醇混合,将得到的混合物制粒。BCY与NiO的体积比为40:60。相对于100份的BCY和NiO,交联剂和添加剂的量分别为7.00质量份及0.54质量份。利用直径22mm的模具在20kN的作用力下将得到的造粒物成型为盘状颗粒。

[0132] 将颗粒在750°C下加热10小时以进行去交联步骤。将得到的颗粒在1000°C下加热10小时以进行煅烧。

[0133] 通过丝网印刷将包含BCY ($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \approx 0.1$))、乙基纤维素(交联剂)、表面活性剂(KAOCER 8110,由花王公司制造)以及适当量的丁基卡必醇乙酸酯的浆料涂覆于经煅烧颗粒的其中一个主表面上,以形成涂膜。相对于100质量份的BCY,交联剂的量和表面活性剂的量分别为152.3质量份以及1.52质量份。

[0134] 将颗粒及其涂膜在750°C下加热10小时以去除包含在涂膜中的交联剂。去除交联剂后将颗粒及涂膜在100体积%氧气的气氛中并在1300°C下加热10小时以进行主要燃烧步骤。从而得到阳极的其中一个主表面上一体化形成固体电解质层的电解质层-电极接合体。用扫描电镜测量的接合体的固体电解质层的厚度为10 μm 。用游标卡尺测量的阳极和固体电解质层的总厚度约为1.4mm。

[0135] 配制阴极浆料,其包含LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta \approx 0.1$)) 粉末、表面活性剂(MALIALIM (TM),由NOF公司制造)、以及适量溶剂(甲苯和异丙醇)。阴极浆料涂覆于得到的接合体的固体电解质层表面,并在1000°C下加热2小时以形成阴极(厚度:10 μm)。由此形成电池结构体。

[0136] (2) 燃料电池的制造

[0137] 将白金浆料涂覆于上述得到的电池结构体的阴极和阳极表面,并附着白金筛网以形成集电器。设有氧化剂通路的不锈钢阴极侧分离器层压于阴极侧集电器。设有燃料通路的不锈钢阳极侧分离器层压于阳极侧集电器,从而如图2所示制造燃料电池10。

[0138] (3) 评价

[0139] 在上述电池结构体的制造中,在形成阴极之前拍摄形成的固体电解质层表面的SEM照片。上述得到的电池结构体用于确定下述工序中的输出密度、镍化合物的平均粒径以

及反应电阻。

[0140] (a) 输出密度

[0141] 将电池结构体在600℃的潮湿气氛中水合24小时。水合后的电池结构体用于测量改变电流密度时的输出密度并确定输出密度的最大值。

[0142] (b) 镍化合物的平均粒径

[0143] 上述(a)中测量输出密度后,拍摄电池结构体中的阳极的一部分的SEM照片。阳极状态为:NiO还原成Ni,且由于还原去除氧而形成空洞。在部分的SEM照片中,将Ni颗粒和周围空洞部分的外部轮廓视为NiO颗粒的轮廓,并且在随机选定的50个位置测量每个轮廓的等价圆的直径。计算结果的平均值以计算镍化合物的平均直径。根据结果,实施例1的NiO的平均粒径为1.5 μm 。

[0144] (c) 反应电阻

[0145] 在开路状态以及操作温度500℃、600℃、以及700℃的条件下测量AC阻抗,以确定整个电池结构体的直流电阻。在该过程中,在低于开路电压约0.2V的电池电压下测量电流值和电压值,并从该电流值和电压值确定电池结构体的总电阻。从电池结构体的总电阻中减去整个电池结构体的直流电阻,以确定整个电池结构的反应电阻。

[0146] 比较例1

[0147] 除主要燃烧步骤在1400℃的温度下并在空气中进行之外,按照实施例1制造电池结构体和燃料电池。按照实施例1进行输出密度及平均粒径的评价。根据结果,NiO的平均粒径为3.3 μm 。

[0148] 实施例2

[0149] 除BCY与NiO的比值变为30:70(体积比)之外,按照实施例1制造电池结构体和燃料电池。按照实施例1进行输出密度及平均粒径的评价。

[0150] 实施例和比较例的结果示于表1。实施例1和2为A1和A2。比较例1为B1。

[0151] [表1]

	NiO (vol%)	主要燃烧温度 (°C)	O ₂ (vol%)	输出密度 (mW/cm ²) 600°C	反应电阻(Ωcm^2)		
					500°C	600°C	700°C
[0152] A1	60	1300	100	664	0.52	0.23	0.10
A2	70	1300	100	533	0.65	0.30	0.18
B1	60	1400	约20	393	2.94	0.54	0.12

[0153] 如表1所示,与比较例相比,实施例的反应电阻低且输出高。

[0154] 图3和4分别为实施例1和比较例1形成的阳极的一部分的SEM照片。如这些图所示,与比较例1相比,实施例1的镍化合物粒径小,且镍化合物的聚集被抑制。

[0155] 图5和6分别是实施例1和比较例1中电池结构体制造过程中形成的固体电解质层表面的SEM照片。如这些照片所示,与比较例相比,在实施例中形成了质密而均匀的固体电解质层。考虑是由于抑制了阳极中的镍的聚集。

[0156] 在上述实施例中,说明了当氧气浓度为100%且主要燃烧温度为1300℃时所得到的结果。但是只要氧气浓度为50%至100%,且主要燃烧温度在1100℃至1350℃范围内,就能得到与实施例1和2相同或近似的结果。从增大烧结程度的观点出发,氧气浓度更优选为80%至100%,主要燃烧温度更优选为1200℃至1350℃。

[0157] 工业实用性

[0158] 根据本发明的具体实施方式的制造方法所得到的阳极电解质层-电极接合体提供了高输出量和良好的质子传导性。因此,它们适用于操作温度低于700°C的中温燃料电池(质子传导燃料电池,PCFC)。

[0159] 标引符号列表

[0160] 1: 电池结构体

[0161] 2: 阴极

[0162] 3: 阳极

[0163] 4: 固体电解质层

[0164] 5: 电解质层-电极接合体

[0165] 10: 燃料电池

[0166] 21, 51: 集电器

[0167] 22, 52: 分离器

[0168] 23: 燃料通路

[0169] 53: 氧化剂通路

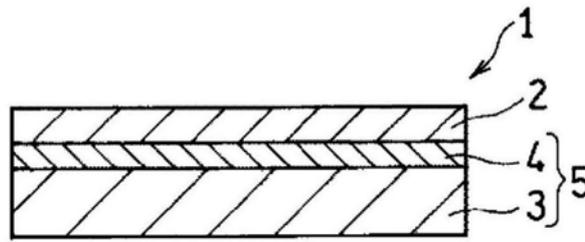


图1

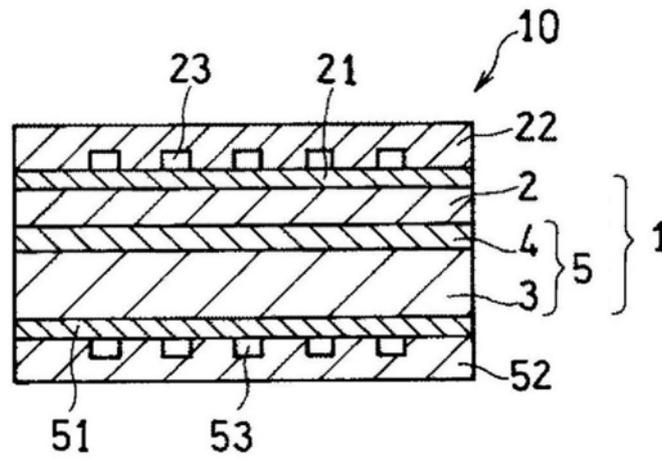


图2

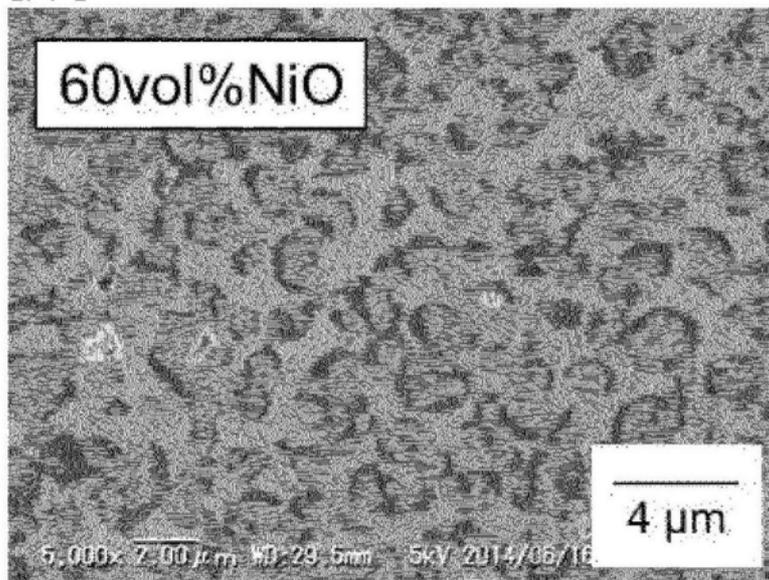


图3

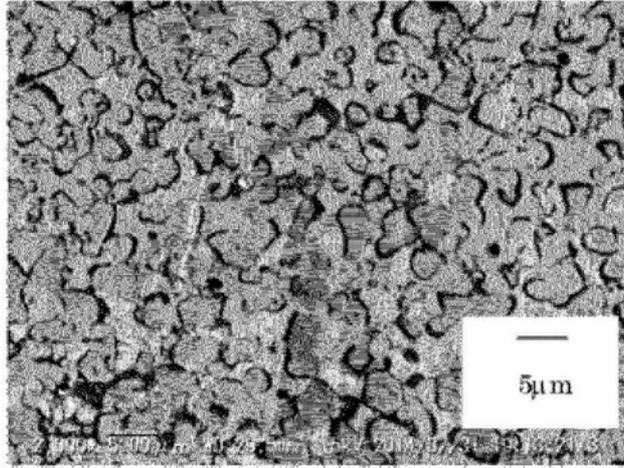


图4

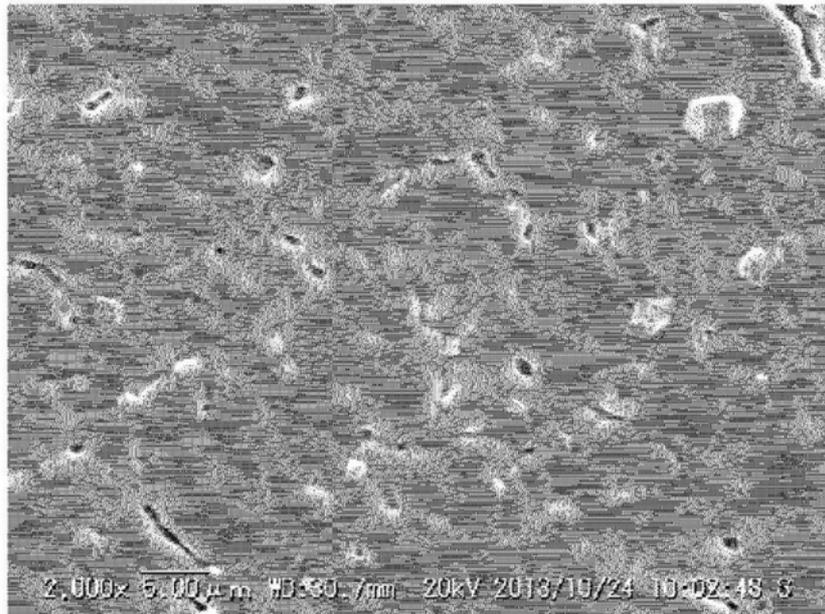


图5

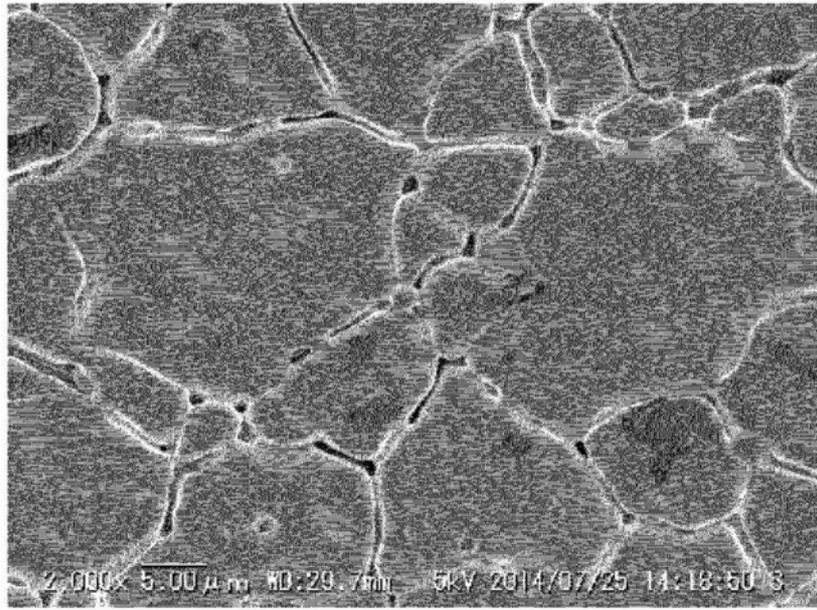


图6