

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102082284 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 01

(21) 申请号 201010618297. X

(22) 申请日 2010. 12. 30

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 屠恒勇 余晴春

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006. 01)

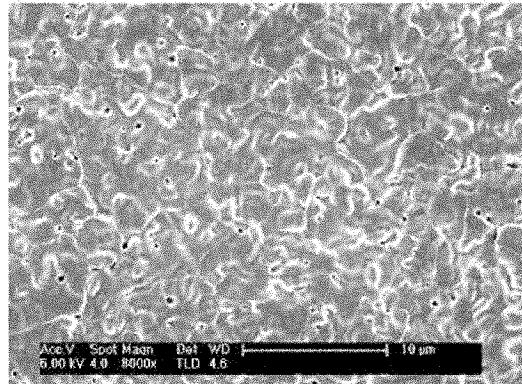
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法

(57) 摘要

一种燃料电池技术领域的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法，采用流延法制备阳极支撑体生坯，采用丝网印刷法在阳极支撑体生坯上分别沉积阳极功能层和电解质层，在一定温度下共烧结得到半电池，再采用丝网印刷法在电解质表面沉积阻挡层并在一定温度下进行烧结，最后采用丝网印刷法在阻挡层表面沉积阴极层，在一定温度下烧结制得单电池。本发明的优点在于将流延法和丝网印刷法相结合进行阳极支撑 SOFC 单电池制备，形成简单、低成本和可规模化的制备工艺，可制得各种不同尺寸的单电池，具有很好的产业化前景。



1. 一种阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步、将氧化钇稳定氧化锆和氧化镍按重量比 60 : 40 ~ 30 : 70 进行配料,按 YSZ 和 NiO 混合料的 20 ~ 30wt% 加入淀粉成孔剂,依次加入混合溶剂和磷酸三乙酯分散剂,并用行星式球磨机进行第一次球磨;

第二步、在经第一次球磨的浆料中依次添加聚乙烯醇缩丁醛粘结剂、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇 200 塑性剂,并进行第二次球磨;

第三步、将经第二次球磨的浆料制成阳极支撑体生坯,具体步骤包括:首先真空除气处理,在流延机上按所需厚度调节刮刀高度进行流延而制成阳极支撑体生坯,将干燥后的阳极支撑体生坯切割至所需尺寸;

第四步、将乙基纤维素溶解于松油醇中制成乙基纤维素松油醇溶液,并作为丝网印刷用粘结剂;

第五步、将氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体,即 10Sc1CeSZ 和 NiO 混合粉体按 60 : 40 ~ 30 : 70 的重量比加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨后得到阳极浆料,在丝网印刷机上将配制好的阳极浆料均匀地沉积在阳极支撑体生坯上而形成阳极功能层;

第六步、将氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨后得到电解质浆料,在丝网印刷机上将配制好的电解质浆料均匀地沉积在阳极功能层上而形成电解质层;

第七步、将上述第三步、第五步和第六步制备得到的阳极支撑体生坯、阳极功能层和电解质层分别经过排塑烧结处理,获得阳极支撑半电池;

第八步、将掺杂氧化铈粉体加入乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨得到掺杂氧化铈浆料,在丝网印刷机上将配制好的掺杂氧化铈浆料均匀地沉积在电解质表面上而形成阻挡层,然后经阻挡层烧结后得到与电解质层结合良好的阻挡层;

第九步、将阴极粉体加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨得到阴极浆料,在丝网印刷机上将配制好的阴极浆料均匀地沉积在阻挡层表面上而形成阴极层,然后经阴极层烧结获得与阻挡层结合良好的阴极层,从而完成单电池的制备。

2. 根据权利要求 1 所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征是,第一步中所述的混合溶剂是指丁酮和乙醇按 2 : 1 重量比配比;所述的磷酸三乙酯分散剂的浓度为 1 ~ 5wt%。

3. 根据权利要求 1 所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征是,第二步中:所述的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂的浓度为 10 ~ 20wt%,所述的邻苯二甲酸二丁酯塑性剂的浓度为 4 ~ 10wt%,所述的聚乙二醇 200 塑性剂的浓度为 4 ~ 10wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征是,所述的乙基纤维素松油醇溶液中乙基纤维素含量为 1 ~ 5wt%。

5. 根据权利要求 1 所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征是,所述的 10Sc1CeSZ 和 NiO 混合粉体、氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体、掺杂氧化铈粉体以及阴极粉体与乙基纤维素松油醇溶液的重量比均为 1.5 ~ 4.0。

6. 根据权利要求 1 所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,其特征是,所述的排塑烧结处理是指:在空气中以 600℃ 环境下排塑 2 ~ 4 小时,然后以 1400 ~

1500℃烧结2～6小时，其中排塑及烧结的升温和降温速率为0.5～5℃/min。

7. 根据权利要求1所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法，其特征是，所述的掺杂氧化铈为钐掺杂氧化铈，即 $Ce_{1-x}Sm_xO_2$ 或钆掺杂氧化铈，即 $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ 。

8. 根据权利要求1所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法，其特征是，所述的阻挡层烧结是指：在空气中1200～1300℃烧结1～2小时，烧结的升温和降温速率为1～5℃/min。

9. 根据权利要求1或5所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法，其特征是，所述的阴极粉体为稀土钴酸锶氧化物，即 $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ ， $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd$ 或稀土铁钴酸锶氧化物，即 $Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ ， $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd$ 的粉体，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。

10. 根据权利要求1所述的阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法，其特征是，所述的阴极层烧结是指：在空气中900～1200℃烧结2～4小时，控制升温和降温速率为1～5℃/min。

阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种燃料电池技术领域的方法,具体是一种阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 是一种通过电化学反应将燃料中的化学能直接转变成电能的全固态发电器件,它不需经过从燃料化学能→热能→机械能→电能的转变过程,具有许多优点,例如:(1) 不需用贵金属作电极;(2) 燃料的广泛适用性,即氢气、一氧化碳和碳氢化合物都可作为燃料;(3) 具有较高的能转化效率;(4) 快速电极反应;(5) 仅是气固两相系统,消除了液体电解质所产生的腐蚀问题;(6) 排放出的优质废气可以与气轮机联合循环,或热电联供。SOFC具有广泛的应用领域,其主要应用包括分布式电站、家庭电站、车辆辅助电源、不间断电源和军用电源等。

[0003] SOFC 的开发研究以及商业化,受到了世界上许多国家的普遍重视,国际上普遍看好 SOFC 的应用前景。目前, SOFC 进入商业化发展的主要障碍是电池系统寿命和价格。平板式固体氧化物燃料电池,尤其是中温固体氧化物燃料电池 (500 ~ 800°C),是目前国际上固体氧化物燃料电池研究的前沿和热点,其最突出的优点是在保证高功率密度的同时,可使用廉价的不锈钢等合金作为连接体材料,降低了对密封等其它材料的要求,可采用低成本的陶瓷制备工艺,可望大幅降低固体氧化物燃料电池的制造成本。其中, Ni-YSZ (YSZ : 铒稳定氧化锆) 阳极支撑中温固体氧化物燃料电池近年来在国际上得到了广泛的重视,单电池的制备工艺包括流延法、注浆成型法、等离子喷涂、湿法喷涂、丝网印刷、气相沉积、喷雾热解、溶胶—凝胶法、电泳沉积法和高温烧结等。

[0004] 经对现有技术的文献检索发现,中国专利公告号 CN1933229A,名称为“阳极支撑的固体氧化物燃料电池的制备方法”的专利,介绍了采用凝胶注模工艺制备多孔阳极基体,旋转涂覆工艺制备致密的固体电解质薄膜,将阳极与电解质双层生坯进行高温共烧,运用浆料涂覆工艺制备电池的阴极并在高温下烧结。

[0005] 另外,中国专利公告号 CN101399352A,名称为“一种高强度超薄阳极支撑型固体氧化物燃料电池的制备方法”的专利,介绍了采用流延法制备阳极支撑体生坯,使用空气直接喷涂法将活性阳极浆料和电解质浆料喷涂到阳极支撑体生坯上,通过高温焙烧得到半电池,最后通过空气喷涂法将阴极浆料喷涂在半电池上,经过高温焙烧制得单电池。

发明内容

[0006] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池的制备方法,采用流延法制备阳极支撑体生坯,采用丝网印刷法在阳极支撑体生坯上分别沉积阳极功能层和电解质层,在一定温度下共烧结得到半电池,再采用丝网印刷法在电解质表面沉积阻挡层并在一定温度下进行烧结,最后采用丝网印刷法在阻挡层表面沉积阴极层,在一定温度下烧结制得单电池。本发明的优点在于将流延法和丝网印刷法相结合

进行阳极支撑 SOFC 单电池制备,形成简单、低成本和可规模化的制备工艺,可制得各种不同尺寸的单电池,具有很好的产业化前景。

- [0007] 本发明是通过以下技术方案实现的,本发明包括以下步骤:
- [0008] 第一步、将氧化钇稳定氧化锆(YSZ)和氧化镍(NiO)按重量比60:40~30:70进行配料,按YSZ和NiO混合料的20~30wt%加入淀粉成孔剂,依次加入混合溶剂和磷酸三乙酯分散剂,并用行星式球磨机进行第一次球磨。
- [0009] 所述的混合溶剂是指丁酮和乙醇按2:1重量比配比。
- [0010] 所述的磷酸三乙酯分散剂的浓度为1~5wt%。
- [0011] 所述的第一次球磨是指:以100~400rpm转速球磨6~10小时混匀。
- [0012] 第二步、在经第一次球磨的浆料中依次添加聚乙烯醇缩丁醛粘结剂、邻苯二甲酸二丁酯和聚乙二醇200塑性剂,并进行第二次球磨。
- [0013] 所述的聚乙烯醇缩丁醛粘结剂的浓度为10~20wt%。
- [0014] 所述的邻苯二甲酸二丁酯的浓度为4~10wt%。
- [0015] 所述的聚乙二醇200塑性剂的浓度为4~10wt%。
- [0016] 所述的第二次球磨是指:用行星式球磨机以100~400rpm转速再球磨14~18小时混匀。
- [0017] 第三步、将经第二次球磨的浆料制成阳极支撑体生坯,具体步骤包括:首先真空除气处理,在流延机上按所需厚度调节刮刀高度进行流延而制成阳极支撑体生坯,将干燥后的阳极支撑体生坯切割至所需尺寸。
- [0018] 第四步、将乙基纤维素溶解于松油醇中制成乙基纤维素松油醇溶液,并作为丝网印刷用粘结剂。
- [0019] 所述的乙基纤维素松油醇溶液中乙基纤维素含量为1~5wt%。
- [0020] 第五步、将氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体,即10Sc1CeSZ和NiO混合粉体按60:40~30:70的重量比加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨后得到阳极浆料,在丝网印刷机上将配制好的阳极浆料均匀地沉积在阳极支撑体生坯上而形成阳极功能层;
- [0021] 所述的10Sc1CeSZ和NiO混合粉体与乙基纤维素松油醇溶液的重量比为1.5~4.0;
- [0022] 所述的阳极功能层厚度控制在5~10μm。
- [0023] 第六步、将氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨后得到电解质浆料,在丝网印刷机上将配制好的电解质浆料均匀地沉积在阳极功能层上而形成电解质层。
- [0024] 所述的氧化钪和氧化铈稳定氧化锆粉体与乙基纤维素松油醇溶液的重量比为1.5~4.0;
- [0025] 第七步、将上述第三步、第五步和第六步制备得到的阳极支撑体生坯、阳极功能层和电解质层分别经过排塑烧结处理,获得阳极支撑半电池。
- [0026] 所述的排塑烧结处理是指:在空气中以600℃环境下排塑2~4小时,然后以1400~1500℃烧结2~6小时,其中排塑及烧结的升温和降温速率为0.5~5℃/min。
- [0027] 第八步、将掺杂氧化铈粉体加入乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨得到掺杂氧化铈浆料,在丝网印刷机上将配制好的掺杂氧化铈浆料均匀地沉积在电解质表面上而形成阻

挡层,然后经阻挡层烧结后得到与电解质层结合良好的阻挡层。

[0028] 所述的掺杂氧化铈粉体与乙基纤维素松油醇溶液的重量比为 1.5 ~ 4.0 ;

[0029] 所述的掺杂氧化铈为钐掺杂氧化铈 ($Ce_{1-x}Sm_xO_2$) 或钆掺杂氧化铈 ($Ce_{1-x}Gd_xO_2$)。

[0030] 所述的阻挡层烧结是指 :在空气中 1200 ~ 1300℃ 烧结 1 ~ 2 小时,烧结的升温和降温速率为 1 ~ 5℃ /min。

[0031] 第九步、将阴极粉体加入到乙基纤维素松油醇溶液中,经研磨得到阴极浆料,在丝网印刷机上将配制好的阴极浆料均匀地沉积在阻挡层表面上而形成阴极层,然后经阴极层烧结获得与阻挡层结合良好的阴极层,从而完成单电池的制备。

[0032] 所述的阴极粉体与乙基纤维素松油醇溶液的重量比为 1.5 ~ 4.0 ;

[0033] 所述的阴极粉体为稀土钴酸锶氧化物 ($Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$, $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd$) 或稀土铁钴酸锶氧化物 ($Ln_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$, $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd$) 的粉体,其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 。

[0034] 所述的阴极层烧结是指 :在空气中 900 ~ 1200℃ 烧结 2 ~ 4 小时,控制升温和降温速率为 1 ~ 5℃ /min。

[0035] 本发明的优点在于 :将流延法和丝网印刷法相结合制备阳极支撑型固体氧化物燃料电池单电池,能够容易控制阳极支撑体和各薄膜层的厚度和均匀性,获得的电解质薄膜非常致密,以及容易控制阳极和阴极的孔隙率,实现高的催化性能。本发明所述的方法工艺简单,便于放大和规模化制造。

附图说明

[0036] 图 1 是按实施例 1 制备的电解质 10Sc1CeSZ 表面的显微结构图。

[0037] 图 2 是按实施例 1 制备的半电池断面的显微结构图。

[0038] 图 3 是按实施例 1 制备的单电池断面的显微结构图。

[0039] 图 4 是按实施例 1 制备的单电池性能。

具体实施方式

[0040] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0041] 实施例 1

[0042] (1) 将 32 克氧化钇稳定氧化锆 (YSZ)、48 克氧化镍 (NiO) 和 20 克淀粉加入球磨罐中,再加入按 2 : 1 重量比的 90 克丁酮和乙醇混合溶剂和 2 克磷酸三乙酯,用行星式球磨机以 300rpm 转速球磨 8 小时混匀。在上述球磨混匀的浆料中分别再配以 12 克聚乙烯醇缩丁醛,以及 6 克邻苯二甲酸二丁酯和 6 克聚乙二醇 200,用行星式球磨机以 300rpm 转速再球磨 16 小时混匀。将上述最后球磨混匀的浆料进行真空除气处理 30 分钟,在流延机上进行流延制成阳极支撑体生坯,干燥后的阳极支撑体生坯厚度为 700 μ m。

[0043] (2) 将乙基纤维素溶解于松油醇中,制成乙基纤维素含量为 2wt % 的乙基纤维素松油醇溶液,以作为丝网印刷用粘结剂应用于阳极功能层、电解质层、阻挡层和阴极层的沉积。将自制 1.5 克氧化钪和氧化铈稳定氧化锆 (10Sc1CeSZ) 和 1 克 NiO 的混合粉体加入

到 8 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机上将配制好的阳极浆料均匀地沉积在阳极支撑体生坯上而形成阳极功能层。将自制 4.5 克 10Sc1CeSZ 粉体加入到 9 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机上将配制好的电解质浆料均匀地沉积在阳极功能层上而形成电解质层。

[0044] (3) 将上述阳极支撑体生坯、阳极功能层和电解质层在空气中 600℃排塑 2 小时, 然后在 1450℃烧结 4 小时, 控制升温和降温速率为 2℃ /min, 制备得阳极支撑半电池。

[0045] (4) 将 2 克自制钆掺杂氧化铈 ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$) 粉体加入到 3 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机上将配制好的钆掺杂氧化铈浆料均匀地沉积在电解质表面上而形成阻挡层, 然后在空气中 1300℃烧结 1 小时, 控制升温和降温速率为 3℃ /min, 获得与电解质结合良好的阻挡层。将 2.5 克 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ 阴极粉体加入到 5 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机上将配制好的阴极浆料均匀地沉积在阻挡层表面上而形成阴极层, 然后在空气中 950℃烧结 2 小时, 控制升温和降温速率为 3℃ /min, 获得与阻挡层结合良好的阴极层, 从而完成单电池的制备。

[0046] 如图 1 所示, 所制得的 10Sc1CeSZ 电解质层表面非常致密, 晶粒之间结合很好, 表面虽有些孔洞, 但这些孔洞不贯穿电解质薄膜。

[0047] 如图 2 所示, 所制得的 10Sc1CeSZ 电解质层断面非常致密, 电解质薄膜的厚度约为 15 μ m, 断面虽显现出些孔洞, 但这些孔洞都是不连通的。

[0048] 如图 3 所示, 所制得的单电池中各层间结合紧密, 支撑体、阳极和阴极呈现出均匀的孔结构。

[0049] 如图 4 所示, 所制得的单电池在 800℃, 700℃ 和 600℃ 的开路电压分别为 1.098V, 1.115V 和 1.133V, 与理论电压接近, 表明所制得的 10Sc1CeSZ 电解质层非常致密; 在电流密度为 1.25Acm⁻² 时, 在 800℃ 和 700℃ 的功率密度分别达到 911mW cm⁻² 和 729mW cm⁻², 而在电流密度为 0.5A cm⁻² 时, 600℃ 的功率密度为 161mW cm⁻², 表现出优良的性能。

[0050] 实施例 2

[0051] (1) 将 36 克氧化钇稳定氧化锆 (YSZ)、44 克氧化镍 (NiO) 和 20 克淀粉加入球磨罐中, 再加入按 2 : 1 重量比的 90 克丁酮和乙醇混合溶剂和 2 克磷酸三乙酯, 用行星式球磨机以 300rpm 转速球磨 10 小时混匀。在上述球磨混匀的浆料中分别再配以 12 克聚乙烯醇缩丁醛, 以及 6 克邻苯二甲酸二丁酯和 6 克聚乙二醇 200, 用行星式球磨机以 300rpm 转速再球磨 14 小时混匀。将上述最后球磨混匀的浆料进行真空除气处理 30 分钟, 在流延机上进行流延制成阳极支撑体生坯, 干燥后的阳极支撑体生坯厚度为 700 μ m。

[0052] (2) 按实施例 1 进行乙基纤维素松油醇溶液制备、阳极功能层和电解质层沉积。

[0053] (3) 按实施例 1 进行阳极支撑体生坯、阳极功能层和电解质层共烧结, 制备得阳极支撑半电池。

[0054] (4) 将 2 克自制钐掺杂氧化铈 ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$) 粉体加入到 3 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机上将配制好的钐掺杂氧化铈浆料均匀地沉积在电解质表面上而形成阻挡层, 然后在空气中 1300℃烧结 1 小时, 控制升温和降温速率为 3℃ /min, 获得与电解质结合良好的阻挡层。将 2.5 克 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 阴极粉体加入到 5 毫升乙基纤维素松油醇溶液中, 研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料, 在丝网印刷机

上将配制好的阴极浆料均匀地沉积在阻挡层表面上而形成阴极层，然后在空气中 950℃烧结 2 小时，控制升温和降温速率为 3℃ /min，获得与阻挡层结合良好的阴极层，从而完成单电池的制备。

[0055] 实施例 3

[0056] (1) 将 40 克氧化钇稳定氧化锆 (YSZ)、40 克氧化镍 (NiO) 和 20 克淀粉加入球磨罐中，再加入按 2 : 1 重量比的 90 克丁酮和乙醇混合溶剂和 2 克磷酸三乙酯，用行星式球磨机以 300rpm 转速球磨 8 小时混匀。在上述球磨混匀的浆料中分别再配以 12 克聚乙烯醇缩丁醛，以及 6 克邻苯二甲酸二丁酯和 6 克聚乙二醇 200，用行星式球磨机以 300rpm 转速再球磨 16 小时混匀。将上述最后球磨混匀的浆料进行真空除气处理 30 分钟，在流延机上进行流延制成阳极支撑体生坯，干燥后的阳极支撑体生坯厚度为 700 μ m。

[0057] (2) 按实施例 1 进行乙基纤维素松油醇溶液制备、阳极功能层和电解质层沉积。

[0058] (3) 按实施例 1 进行阳极支撑体生坯、阳极功能层和电解质层共烧结，制备得阳极支撑半电池。

[0059] (4) 按实施例 1 制得阻挡层。将 2.5 克 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 阴极粉体加入到 5 毫升乙基纤维素松油醇溶液中，研磨 2h 以上得到稳定均一的浆料，在丝网印刷机上将配制好的阴极浆料均匀地沉积在阻挡层表面上而形成阴极层，然后在空气中 950℃烧结 2 小时，控制升温和降温速率为 3℃ /min，获得与阻挡层结合良好的阴极层，从而完成单电池的制备。

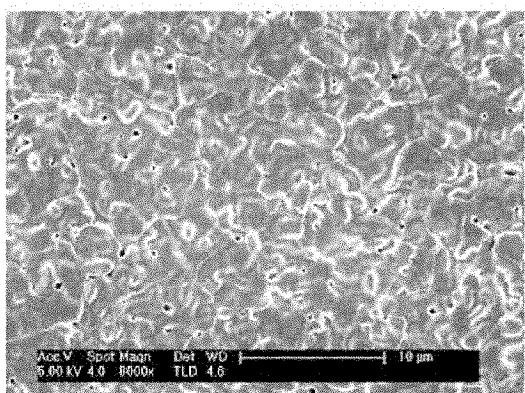


图 1

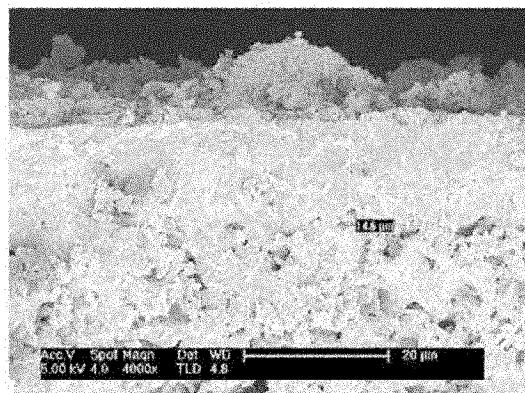


图 2

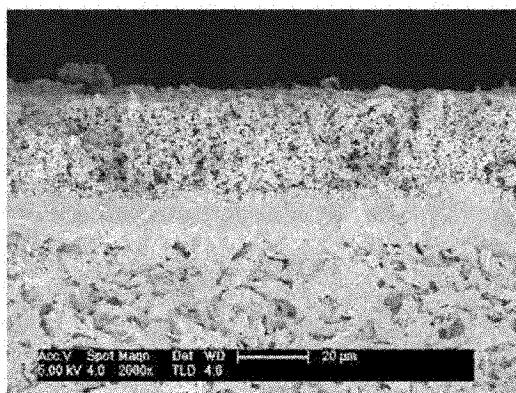


图 3

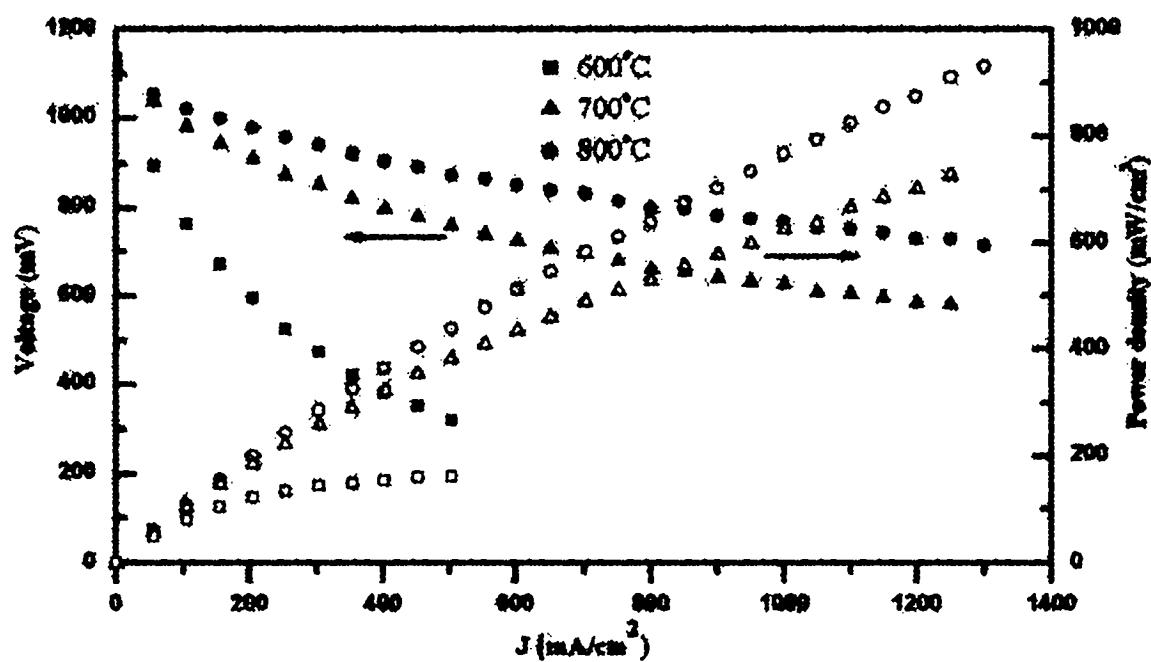


图 4