

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03817355.7

**H01M 8/10**

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/90

H01M 6/00

B05D 5/12

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1672283A

[22] 申请日 2003.6.5 [21] 申请号 03817355.7

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 6 [33] US [31] 60/387,009

[86] 国际申请 PCT/US2003/017735 2003.6.5

[87] 国际公布 WO2003/105252 英 2003.12.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.20

[71] 申请人 宾夕法尼亚州大学理事会

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 R·J·戈特 J·M·沃斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 8 页

[54] 发明名称 陶瓷阳极及其制造方法

[57] 摘要

本发明一般地涉及在固体氧化物燃料电池中使用的陶瓷阳极，因此阳极主要由陶瓷材料组成。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种阳极, 包括:  
由第一陶瓷材料组成的多孔陶瓷材料; 以及  
至少部分设置在所述多孔陶瓷材料的孔内的电子传导材料, 该电子传导材料由第二陶瓷材料组成。
2. 根据权利要求 1 所述的阳极, 其中, 所述第一陶瓷材料选自 YSZ、Gd-和 Sm-掺杂二氧化铈 (10% 到 100% 重量比)、Sc-掺杂  $ZrO_2$  (最高达 100% 重量比)、掺杂  $LaGaMnO_x$  及其混合物。
3. 根据权利要求 2 所述的阳极, 其中, 所述第一陶瓷材料是 YSZ。
4. 根据权利要求 1 所述的阳极, 其中, 所述阳极基本上不含金属。
5. 根据权利要求 4 所述的阳极, 其中, 基于所述阳极的总重量, 所述金属的量小于约 5% 的重量比。
6. 根据权利要求 1 所述的阳极, 其中, 所述第二陶瓷材料选自二氧化铈、Gd-或 Sm-掺杂二氧化铈、 $LaCrO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、Y-掺杂  $SrTiO_3$ 、Sr-掺杂  $LaCrO_3$  及其混合物。
7. 根据权利要求 6 所述的阳极, 其中, 所述第二陶瓷材料是二氧化铈。
8. 根据权利要求 8 所述的阳极, 其中, 所述第二陶瓷材料是  $LaCrO_3$ 。
9. 根据权利要求 8 所述的阳极, 其中, 所述第二陶瓷材料是 Sr-掺杂  $LaCrO_3$ 。
10. 根据权利要求 1 所述的阳极, 还包括含碳化合物。
11. 一种制造阳极的方法, 包括:  
由第一陶瓷材料形成多孔陶瓷材料;  
将第二陶瓷材料的盐添加到所述多孔陶瓷材料基体中; 以及  
加热所得到的结构以形成多孔阳极, 该阳极具有至少部分地设置在多孔的第一陶瓷材料的孔内的第二陶瓷材料。
12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 加热在从约 300℃ 到约

700℃范围内的温度下进行。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述多孔陶瓷材料如下制备:

形成包括所述第一陶瓷材料的双层生带; 以及  
在从约 1,350℃到约 1,650℃范围内的温度下烧结所述生带。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 还包括在约 600℃到约 800℃下使多孔陶瓷材料和第二陶瓷材料的混合物与烃接触约 1 分钟到约 24 小时。

15. 一种固体氧化物燃料电池, 包括:

权利要求 1 的所述阳极;

阴极; 和

至少部分地设置在所述阴极和阳极之间的电解质。

16. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述阴极由选自 Sr-掺杂  $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、选自 Fe 和 Ag 的金属以及它们的混合物的材料组成。

17. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述电解质选自 YSZ、Sc-掺杂  $\text{ZrO}_2$ 、Gd-和 Sm-掺杂  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{LaGaMnO}_x$  及其混合物。

18. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述阳极的第一陶瓷材料选自 YSZ、Gd-和 Sm-掺杂二氧化铈 (10% 到 100% 重量比)、Sc-掺杂  $\text{ZrO}_2$  (最高达 100% 重量比)、掺杂  $\text{LaGaMnO}_x$  及其混合物。

19. 根据权利要求 18 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述第一陶瓷材料是 YSZ。

20. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述阳极基本上不含金属。

21. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 在制造阳极时没有使用金属。

22. 根据权利要求 15 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 在阳极

中使用的第二陶瓷材料选自二氧化铈、掺杂二氧化铈如 Gd-或 Sm-掺杂二氧化铈、 $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、Y-掺杂  $\text{SrTiO}_3$ 、Sr-掺杂  $\text{LaCrO}_3$  及其混合物。

23. 根据权利要求 22 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述第二陶瓷材料是二氧化铈。

24. 根据权利要求 23 所述的固体氧化物燃料电池, 其中, 所述第二陶瓷材料是 Sr-掺杂  $\text{LaCrO}_3$ 。

25. 一种制造固体氧化物燃料电池的方法, 包括:

形成包括电解质材料的双层生带;

在从约  $1,350^\circ\text{C}$  到约  $1,650^\circ\text{C}$  范围内的温度下烧结所述生带, 以形成具有致密侧和多孔侧的电解质材料的多孔材料;

通过对致密侧施用阴极组合物并煅烧, 以在所述电解质材料的致密侧形成阴极;

用第二陶瓷材料浸渍电解质材料的多孔材料的多孔侧, 以形成阳极; 以及

加热所述阳极以形成所述固体氧化物燃料电池。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 还包括:

使所得到的阳极与烃接触足以在所述阳极上形成含碳沉积物的时间。

27. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 所述阴极材料的煅烧在从约  $1,000^\circ\text{C}$  到约  $1,300^\circ\text{C}$  范围内的温度下进行。

28. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 加热所述阳极在从约  $300^\circ\text{C}$  到约  $700^\circ\text{C}$  范围内的温度下进行。

29. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 所述生带在从约  $1,500^\circ\text{C}$  到约  $1,550^\circ\text{C}$  的范围内的温度下被烧结。

30. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中, 使所述阳极与烃接触包括在约  $600^\circ\text{C}$  到约  $800^\circ\text{C}$  下使所述阳极与正丁烷接触约 1 分钟到约 24 小时。

31. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 所述电解质材料是 YSZ。

32. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中, 在阳极中使用的第二陶瓷材料选自二氧化铈、掺杂二氧化铈如 Gd-或 Sm-掺杂二氧化铈、 $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、Y-掺杂  $\text{SrTiO}_3$ 、Sr-掺杂  $\text{LaCrO}_3$  及其混合物。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其中, 所述第二陶瓷材料是二氧化铈。

34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中, 所述第二陶瓷材料是 Sr-掺杂  $\text{LaCrO}_3$ 。

## 陶瓷阳极及其制造方法

### 技术领域

本发明一般地涉及固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和它们的制备方法。具体地, 本发明涉及陶瓷阳极及它们的制造方法, 由此陶瓷阳极包括代替如 Ni、Fe 和 Co 的导电金属的电子传导氧化物, 它们至少部分地通过陶瓷阳极载体材料的孔来放置。可以使用其它元件和方法来改进燃料电池的电导率和燃料效率。

### 相关领域描述

固体氧化物燃料电池已经作为公认的可行的高温燃料电池技术发展起来。没有液体电解质, 这除去了与使用液体电解质的时候典型相关联的金属腐蚀和电解质管理问题。此外, 电池的电解质主要由固体陶瓷材料组成, 这种固体陶瓷材料能够经受住在固体氧化物燃料电池操作过程中一般都会遇到的高温环境。高于约 600°C 的操作温度允许内部重整, 促进与非贵重材料的快速动力学, 并产生高质量的副产品热, 用于利用废热发电 (cogeneration) 或者在底循环 (bottoming cycle) 中使用。但是, 固体氧化物燃料电池的高温对其制造材料提出了严格的要求。由于传统固体氧化物燃料电池的高操作温度 (大约为 600°C 到 1000°C), 被用于制造各个电池元件的材料受到在氧化和还原环境中的化学稳定性、接触材料的化学稳定性、电导率和热机械兼容性的限制。

用于固体氧化物燃料电池的最常见的阳极材料是通过 NiO 和氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 粉末的高温煅烧制备的镍 (Ni)-金属陶瓷。通常认为高温煅烧是为了获得 YSZ 中必要的离子电导率所必需的。这些 Ni-金属陶瓷对于氢气 (H<sub>2</sub>) 燃料表现得非常好, 并且如果有充分的水供应给阳极, 其允许烃的内部蒸汽重整。因为 Ni 催化干甲烷中石墨

纤维的形成,所以有必要在蒸汽/甲烷比大于1下操作使用镍制成的阳极。高级烃的直接氧化而无需蒸汽重整是可能的,在例如美国专利申请公开 No. 20010029231 和 20010053471 中有所描述。

因为 Ni 被公知为催化石墨的形成并需要蒸汽重整,所以已经制备了不需要这种高蒸汽/甲烷比的一些阳极,由此使用完全不同类型的阳极,或者基于掺杂的二氧化铈 (Eguchi, K, *et al.*, *Solid State Ionics*, 52, 165(1992); Mogensen, G., *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 2122(1994); 和 Putna, E. S., *et al.*, *Langmuir*, 11, 4832(1995) ) 钙钛矿 (Baker, R. T., *et al.*, *Solid State Ionics*, 72, 328(1994); Asano, K., *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3241(1995); 和 Hiei, Y., *et al.*, *Solid State Ionics*, 1267, 86-88(1996) ),  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  (Doshi, R., *et al.*, *J. Catal.* 140, 557(1993); Sfeir, J., *et al.*, *J. Eur. Ceram. Cos.*, 19, 897(1999); Weston, M., *et al.*, *Solid State Ionics*, 247, 113-115, (1998); 和 Liu, J., *et al.*, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 5, A122(2002) ), 或基于铜的阳极 (美国专利申请公开 No. 20010029231 和 20010053471, 这里通过对它们的整体引用而将其公开内容包含在内)。而且已经考虑了用其它金属代替 Ni, 其它金属包括 Co (Sammnes, N., M., *et al.*, *Journal of Materials Science*, 31, 6060(1996) ), Fe (Bartholomew, C., H., CATALYSIS REVIEW-Scientific Engineering, 24, 67(1982) ), Ag 或 Mn (Kawada, T., *et al.*, *Solid State Ionics*, 418, 53-56, (1992) )。

基于可以在阳极中使用的各种电子导体的催化性能,已经研发了基于 Cu 的阳极用在 SOFC 中 (S. Park, *et al.*, *Nature*, 404, 265(2000); R. J. Gorte, *et al.*, *Adv. Materials*, 12, 1465(2000); S. Park, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3603(1999); S. Park, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A443(2001); 和 H. Kim, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473(2002) )。与 Ni 相比, Cu 对于 C-C 键的

形成没有催化活性。其熔化温度  $1083^{\circ}\text{C}$  比 Ni 的融化温度  $1453^{\circ}\text{C}$  低；但是，对于低温操作，（例如  $<800^{\circ}\text{C}$ ），Cu 可能足够稳定。

因为  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  分别在  $1235^{\circ}\text{C}$  和  $1326^{\circ}\text{C}$  熔化，这些温度低于 YSZ 电解质稠化所需的温度，所以不可能通过高温煅烧  $\text{CuO}$  和 YSZ 的混合粉末来制备 Cu-YSZ 金属陶瓷，这是与通常用作生产 Ni-YSZ 金属陶瓷的第一步骤的方法类似的方法。因此，研发了用于制备 Cu-YSZ 金属陶瓷的其它可选方法，在该方法中，首先制备多孔 YSZ 基体，然后在随后的工艺步骤中添加 Cu 和氧化催化剂（R. J. Gorte, *et al.*, *Adv. Materials*, 12, 1465 (2000); S. Park, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A443 (2001)）。因为在最终金属陶瓷中的 Cu 相必须被高度连通，所以高金属载入量是必要的；并且，即便如此，也不能保证阳极结构中所有 Cu 颗粒之间的连通性。

由于所报导的在固体氧化物燃料电池的阳极中使用的一些导电金属的缺点，有人已经提议使用电子传导氧化物，例如  $\text{LaCrO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$ 。这些氧化物将不会以 Ni、Fe 和 Co 作用的形式催化石墨的形成，因此，电子传导陶瓷氧化物已经被看作为阳极中这些金属的合适替代物。Doshi, R., *et al.*, *J. Catal.* 140, 557 (1993); Sfeir, J., *et al.*, *J. Eur. Ceram. Cos.*, 19, 897 (1999); Weston, M., *et al.*, *Solid State Ionics*, 247, 113-115, (1998); 和 Liu, J., *et al.*, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 5, A122 (2002)。

与在阳极中使用这些类型的陶瓷相关联的一个问题是它们难于合成。一般地，由导电氧化物制得的电极是与用作电解质的材料的复合物的形式。例如，如果电解质是 YSZ，那么将通过混合 YSZ 和导电氧化物的粉末并使它们粘附到 YSZ 的致密层（例如电解质层）来形成。然后，通常将电子传导氧化物和 YSZ 的混合物煅烧到足够高的温度，以允许 YSZ 烧结从而形成电解质中 YSZ 与电极中 YSZ 之间的紧密连通。这种合成可能由于至少两个原因是有问题。

首先，La 和 Sr 在高温煅烧后可以反应形成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{SrZrO}_3$ 。参见例如 Hirschenhofer, D. B., *et al.*, "Fuel Cells A

Handbook (Revision 3),” U. S. DOE, pp 5-12 (1994)。这些特定的材料本质上是绝缘的，并且有害于 SOFC 的性能。其次，电子传导陶瓷氧化物的热膨胀系数 (CTE) 必须与用作电解质的陶瓷氧化物的 CTE 近似或相同。如果在电极中氧化物的 CTE 之间有失配，那么电极将可能由于在复合物的加热和冷却期间诱发的应力而不稳定。CTE 的这种失配通常要求电子传导氧化物的改性，例如通过向  $\text{LaCrO}_3$  中添加 Sr 和 Mn。参见，例如，Liu, J., *et al.*, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, 5, A122 (2002)。这种改性可能导致材料具有更差的电子和催化性能。

在这里对在其它出版物中公开的各种特征、实施例、方法和装置的优点和缺点的描述，决不意于限制本发明。实际上，本发明的某些特征可以能够克服某些确定，同时仍旧保留其中公开的特征、实施例、方法和装置的一些或全部。

## 发明内容

将期望的是提供固体氧化物燃料电池，其具有高燃料效率、电导率、高功率并且能够直接氧化烃。同样将期望的是提供阳极材料，以及在固体氧化物燃料电池中使用的阳极材料的制备方法，由此材料能够直接氧化烃并且能够在更低的温度下制造。因此，本发明的实施例的特征是提供固体氧化物燃料电池，其具有高燃料效率、电导率、高功率并且能够直接氧化烃，以及阳极材料，该阳极材料的制备方法，和固体氧化物燃料电池的制备方法。

根据本发明各种实施例的这些和其它特征，提供了阳极，包括含第一陶瓷材料的多孔陶瓷基体，以及由第二陶瓷材料组成的电子传导陶瓷材料，该电子传导陶瓷材料至少部分设置在所述多孔陶瓷基体的孔内。优选地，阳极基本上不含电子传导金属。

根据本发明实施例的另外的特征，提供了制造阳极的方法，包括：由第一陶瓷材料形成多孔陶瓷基体，将由第二陶瓷材料组成的电子传导陶瓷材料添加到所述多孔陶瓷材料基体中，以及加热所得到的多孔结构以形成阳极。

根据本发明实施例的另一个特征,提供了固体氧化物燃料电池,包括固体电解质、阴极材料和阳极,该阳极包括含第一陶瓷材料的多孔陶瓷基体和由第二陶瓷材料组成的电子传导材料,该电子传导材料至少部分设置在所述多孔陶瓷基体的孔内。

根据本发明实施例的另一个特征,提供了制造固体氧化物燃料电池的方法,包括:形成由第一陶瓷材料组成的具有至少两个相反表面的多孔陶瓷基体材料,使一个表面与阴极材料接触,并使相反的表面与阳极材料接触。阳极材料包括由第二陶瓷材料组成的电子传导陶瓷材料。在接触之后这样形成的阳极材料然后被加热以形成阳极。

在阅读下面对优选实施例的详细描述之后,优选实施例的这些和其它特征和优点将变得更加容易理解。

### 附图的简要描述

图1是根据本发明制备的具有不同电子传导材料浓度的复合物的孔隙率的图。

图2图示了在不同煅烧温度下LSC/YSZ复合物的XRD图。

图3是示出了LSC/YSZ复合物的电导率随煅烧温度变化的图。

图4是示出了LSC/YSZ复合物的电导率随LSC浓度变化的图。

图5是示出了在本发明的陶瓷阳极上形成含碳沉积物的影响的图。

图6是示出了在本发明的陶瓷阳极上形成含碳沉积物的影响的图。

图7是使用传统方法(a)制造的LSC/YSZ复合物的SEM微结构。

图8是使用本发明的方法(b)制造的LSC/YSZ复合物的SEM微结构。

### 优选实施例的详细描述

这里使用的术语仅仅是为了描述具体实施例的目的,并不意于限制本发明的范围。关于贯穿该公开所使用的,除非上下文另外清楚地

指出外，单数形式和“该”包括复数引用。因此，例如，谈到“固体氧化物燃料电池”包括堆积的多个这样的燃料电池，以及单个电池，而谈到“阳极”是指一个或多个阳极以及本领域技术人员所公知的其等同物，等等。

表述“基本上没有金属”意味着阳极含有小于 5% 重量比的导电金属，优选地，小于约 1% 的重量比，并且最优选地没有金属。没有金属意味着没有向阳极中添加金属，但是可以存在作为杂质的某种金属。

除非另外定义，这里使用的所有技术和科学术语具有与本发明所述领域的普通技术人员通常了解相同意义。现在描述优选的方法、设备和材料，但是在实践中或者在本发明的测试中，可以使用与这里描述的那些相似或等同的任何方法和材料。引用这里提到的所有出版物的目的是，为了描述和公开在出版物中报导的、并且可能与本发明一起使用的各种阳极、电解质、阴极和其它燃料电池元件。这里没有任何描述可以被解释为承认本发明没有资格由于先前的发明而预料到这些公开。

一般地，SOFC 由空气电极（阴极）、燃料电极（阳极）和设置在这两个电极之间的固体氧化物电解质构成。在 SOFC 中，电解质是固体形式的。一般地，电解质由非金属陶瓷组成，例如致密的氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）陶瓷，其是电子的非导体，这保证电子必须通过外部电路来做有用功。这样，电解质提供了建立在电解质相反面上的电压，同时使燃料和氧化剂气体彼此隔离。阳极和阴极一般是多孔的，并且阴极经常由掺杂亚锰酸镧组成。在固体氧化物燃料电池中，通常使用氢或烃作为燃料，而使用氧或空气作为氧化剂。

本发明的 SOFC 可以包括任何固体电解质和任何使用本领域公开的技术制得的阴极。本发明不限于用于电解质或阴极的任何特定材料，并且其也不特别限于它们各自的制造方法。

以类似的方式，本发明不特别限于 SOFC 的任何设计。已经研发了几种不同的固体氧化物燃料电池设计，包括，例如，有载体的管状设

计,分段的电池串连设计,整体式设计和平板设计。所有这些设计在文献中都有记载,包括,例如,在 Minh, “High-Temperature Fuel Cells Part 2: The Solid Oxide Cell”, *Chemtech.*, 21:120-126 (1991) 中描述的那些。

管状设计通常包括外部涂覆有电极和电解质层的闭端式多孔氧化锆。这种设计的性能由于需要使氧化剂扩散通过多孔管而稍微受到限制。Westinghouse 有大量的美国专利描述燃料电池单元,它们包括具有氧化锆电解质膜的多孔氧化锆或亚锰酸镧锶阴极支持管和穿过氧化锆电解质厚度的铬酸镧互连。该阳极被涂覆到电解质上以形成工作燃料电池三层,包括电解质膜,在整体多孔阴极载体或多孔阴极上,在多孔氧化锆载体上。从 20 世纪 60 年代开始提出的分段设计 (Minh *et al.*, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, p.255 (1995)), 由在支撑件上以细带状结构设置的、或者与承插式 (bell-and-spigot) 设计中的自承载结构一样的电池组成。

已经描述了平板设计,其使用独立式的电解质膜。一般通过将单个电极应用到电解质片的每一侧以提供电极-电解质-电极层叠来形成电池。一般地,然后,这些单个电池被串连堆积和连接以建立电压。整体式设计,其特征在于具有多个电池的或“蜂窝”型结构,提供了高电池密度和高氧传导率的优点。这些电池由波状板和平板的组合限定,含有多个电极、导电互连和电解质层,具有用于气体传送通道的 1 至 2mm 的一般电池间距。

美国专利 No. 5,273,837 描述了用于抗热震燃料电池的薄片形式的烧结电解质组合物。用于制造可柔曲的电解质结构的方法包括预烧结含有粉末陶瓷和粘合剂的前体片,以提供薄的柔性的烧结多晶电解质片。燃料电池电路的额外元件被结合到该预烧结片上,包括金属,陶瓷,或者如也在美国专利 No. 5,089,455 中描述的直接结合到片上的金属陶瓷电流导体。美国专利 No. 5,273,837 描述了这样的设计,其中,相邻电解质片的阴极和阳极彼此相对,并且电池不与燃料电池支管的热区中的厚互连/分隔件连接。由于通过薄电解质的低欧姆损耗

以及它们的柔性和在烧结状态强度，这些含有薄的柔性的烧结电解质片的设备是有优势的。

在美国专利 No. 5,190,834 Kendall 中公开了用于构造电化学电池的另一个方法。该专利中的电极-电解质组件包括设置在复合电解质膜上的电极，由结合到电解质材料平行带的互连材料的平行条纹或条带形成。建议结合到氧化钇稳定的电解质的钴酸镧 (lanthanum cobaltate) 或亚铬酸镧 (lanthanum chromite) 的互连。本发明的 SOFC 可以使用上述技术中的任何技术来制备，以提供期望的设计，即使是管状电池，整体式电池，平板电池，等等。使用这里提供的指导，本领域的技术人员将能够制造具有任何期望设计构造的包括本发明阳极的 SOFC。

本发明优选地包括阳极，该阳极的制造方法，以及含有该阳极的固体氧化物燃料电池。本发明的阳极包括由第一陶瓷材料组成的多孔陶瓷基体，以及由第二陶瓷材料组成的、至少部分设置在多孔陶瓷基体中的电子传导陶瓷材料。优选地，在阳极中基本上不使用电子传导金属。

本发明的阳极材料优选地由被稳定的 YSZ 或者浸渍有第二陶瓷材料的其它电解质材料组成。在本发明中使用的优选的第二陶瓷材料包括，但不限于二氧化铈，掺杂的二氧化铈如 Gd-或 Sm-掺杂二氧化铈， $\text{LaCrO}_3$ ， $\text{SrTiO}_3$ ，Y-掺杂  $\text{SrTiO}_3$ ，Sr-掺杂  $\text{LaCrO}_3$ ，(LSC)，碳化钨 (WC)，以及它们的混合物。当与多孔 YSZ 被一起配置到阳极中时，第二陶瓷材料 LSC 优选具有式  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ /YSZ。应该理解本发明不限于这些具体的陶瓷材料，并且其它陶瓷材料可以单独或者与上述陶瓷材料一起被用于阳极中。此外，可以使用除被稳定的 YSZ 之外的材料作为第一陶瓷材料，包括 Gd-和 Sm-掺杂二氧化铈 (10wt% 到 100 wt%)；Sc-掺杂  $\text{ZrO}_2$  (最高达 100 wt%)，掺杂  $\text{LaGaMnO}_x$ ，以及其它电解质材料。

在本发明的一个优选实施例中，SOFC 的阳极还含有通过将阳极暴露于烃而形成的含碳沉积物。优选地，阳极被暴露于具有大于一个碳

原子的烃中，更优选地暴露于丁烷中。阳极材料优选地在从约 500℃ 到约 900℃、更优选从约 600℃ 到约 800℃ 的范围内的温度下，最优选在约 700℃ 被暴露于烃中。在烃中的暴露可以持续到从约 1 分钟到 24 小时的任何时间，优选地从约 5 分钟到约 3 小时，最优选地从约 10 分钟到约 1 小时 30 分钟。阳极材料可以被暴露于烃中一次或多次。

发明人惊奇地发现在阳极上形成的碳的量达到平衡，因此，所形成的碳没有完全涂覆在阳极上使其无效。在不意于受任何理论限制的同时，发明人相信少量的烃残余物被沉积在阳极表面，并且在阳极组合物中含有导电氧化物时填充了电子传导颗粒之间的间隙。在使用例如丁烷的具有多个一个碳的烃处理之后，所形成的烃残余物填充间隙并提高传导性，以允许电子从阳极表面到导电颗粒的流动。

可以可选地在电极上形成的含碳沉积物优选地是多芳香化合物，并且更优选地是在任何地方都含有稠合在一起的 2 至 6 个苯环的稠合苯环。这些多芳香化合物不同于当在阳极中使用 Ni、Co 和 Fe 时一般形成的石墨碳纤维 (Toebes, M. L., *et al.*, *Catalysis Today*, 2002)。多芳香化合物在 700℃ 下具有低的但是有限的蒸气压。

只要少量的含碳残余物就明显足够用于显著增加传导性。虽然本发明人不精确地知道残余物的化学形式是什么样的，但是用于显著增强性能所需的量似乎对应于基于电极总重量的不多于约 10wt %、优选不多于约 5wt %、最优选不多于约 2wt %。如果残余物的密度假定为约  $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，这是对烃来说典型的值，那么该残余物的体积分数小于基于电极体积的 5%。如果残余物的密度假定为与石墨的密度更近似，那么残余物占据的体积将更低。

用烃处理电极以形成含碳沉积物的另一个优点是需要更少量的离子或电子传导材料。通过比较，含金属的金属陶瓷阳极和阴极的最小金属含量被报导为约 30 % 体积比 (Dees, D. W., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2141 (1987))。本发明各种实施例的特征是可能操作基本上没有金属含量 (例如小于约 5 % 重量的金属一直到没有金属) 的直接氧化燃料电池，而仍旧获得比较好的性能。

本发明实施例的另一个特征是包括空气电极（阴极）、燃料电极（阳极）和至少部分地设置在这两个电极之间的固体氧化物电解质的 SOFC。在 SOFC 中，电解质是固体形式的。可以使用任何现在已知的或者今后发现的材料作为阴极材料和电解质材料。一般地，电解质由非金属陶瓷组成，例如致密的氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）陶瓷，阴极由掺杂亚锰酸镧组成。在固体氧化物燃料电池中，通常使用氢或烃作为燃料，而使用氧或空气作为氧化剂。在本发明中有用的其它电解质材料包括 Sc-掺杂  $\text{ZrO}_2$ ，Gd-和 Sm-掺杂  $\text{CeO}_2$ ，以及  $\text{LaGaMnO}_x$ 。在本发明中有用的阴极材料包括与 Sr-掺杂  $\text{LaMnO}_3$ ， $\text{LaFeO}_3$ ，和  $\text{LaCoO}_3$ ，或者例如 Ag 的金属的复合物。

本发明实施例的另一个特征包括上述阳极的制造方法。根据该方法，优选地首先形成氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）粉末，或者其它电解质材料（这之后为了方便将其称作“YSZ”）并流延成型以形成 YSZ 的双层生带（green tape）（一层用于阳极，另一层用于电解质）。然后，双层生带优选地在从约 1,200℃到约 1,800℃、优选从约 1,350℃到约 1,650℃、最优选从约 1,500℃到约 1,550℃的范围内的温度下被烧结，以形成 YSZ 的多孔基体。通过吸水测量（Kim, H., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473(2002)），多孔基体的孔隙率优选地在从约 45%到约 90%的范围内，更优选地在从约 50%到约 80%的范围内，最优选地约 70%。以这种方式烧结双层带产生 YSZ 薄片，其具有由大约 400 到约 800  $\mu\text{m}$  厚、更优选约 600  $\mu\text{m}$  厚的多孔层承载的大约 40 到约 80  $\mu\text{m}$  厚、更优选约 60  $\mu\text{m}$  厚致密的一侧。YSZ 薄片致密的一侧作为电解质。

阴极可以如下形成：将膏状的阴极组合物（例如 YSZ 和  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  的混合物）施用到薄片的致密的一侧，然后在从约 1,000℃到约 1,300℃、优选从约 1,100℃到约 1,200℃的范围内的温度下，最优选在约 1,130℃下煅烧。

阳极优选地通过用含有第二陶瓷材料或其前体的水溶液浸渍薄片的多孔 YSZ 部分来形成。例如，多孔 YSZ 部分可以使用含适当浓度 La、

Sr 和 Cr 的硝酸盐（例如 LSC）的水溶液来浸渍。例如，对于形成多孔阳极有用的优选的盐至少包括  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$  的饱和溶液。然后优选地，被浸渍的多孔陶瓷材料在足以分解硝酸根离子并形成导电钙钛矿相的温度下被煅烧。煅烧温度优选地低于在电子传导材料的氧化物和多孔陶瓷基体之间发生固态反应的温度。例如，当 LSC 被用作阳极材料时，优选地在从约  $800^\circ\text{C}$  到约  $1,200^\circ\text{C}$ 、更优选从约  $1,000^\circ\text{C}$  到约  $1,200^\circ\text{C}$  的范围内的温度下，最优选在约  $1,100^\circ\text{C}$  进行煅烧。

因此，本发明的阳极的导电相可以在相对低的温度下形成；所述温度低于固态反应将发生的温度。这样，多孔陶瓷基体可以用上述的硝酸盐溶液浸渍，然后在燃料电池被加热到其操作温度时形成导电相。这提供了独特的优点并显著节省了制造成本。这些低温还可以避免出现第二相，而仍旧可以提供具有通常需要在更高温度下烧结的导电相的阳极。

此外，这里描述的在较低温下以这种方式形成第二陶瓷材料可以避免形成不期望的绝缘相，例如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{SrZrO}_3$ 。该方法优选地避免或否定了改变电子传导第二氧化物材料的性质以匹配复合物阳极中离子传导第一陶瓷氧化物 CTE 的需要。即，电子传导第二陶瓷氧化物材料不需具有与电解质相同的 CTE，因为阳极的物理结构主要由构成多孔材料的离子传导第一陶瓷氧化物材料限定。这允许在可以用作第二陶瓷材料的材料选择方面的更大灵活性。

将第二陶瓷材料至少部分地设置在多孔第一陶瓷材料的孔内的可替换方法包括用例如  $\text{LaCrO}_3$  的第二陶瓷材料胶体颗粒浸渍孔。只要胶体颗粒足够小以符合多孔第一陶瓷材料的孔，涂覆第一陶瓷材料的孔可以是有效的胶体注入技术。

基于阳极的总重量，在阳极中使用的第二陶瓷材料的量优选地在从约 1 到约 75% 重量比、更优选从约 10 到约 60% 重量比、最优选从约 25 到约 50% 重量比的范围内。额外的催化和电子材料可以被浸渍到多孔复合物中。例如，公知二氧化铈可以增强阳极的氧化活性用于烃的直接氧化。可以通过添加  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液来将铈添加到包括第

一和第二陶瓷材料的复合阳极材料中。类似地，可以向阳极复合材料中添加少量的 Cu 以增加电导率。

与传统电极相比，本发明的阳极在低很多的电子传导材料浓度下具有增加的电导率。此外，与传统的阳极相比，本发明的阳极在低很多的浓度下显示出渗滤行为，这被认为由于导电相不是随机的、而是涂覆氧化物基体的孔的事实。根据传统方法（例如将粉末混合在一起并烧结——方法 a）制备的和根据本发明（例如，形成多孔 YSZ 层，用阴极材料的溶液浸渍该层，然后加热——方法 b）制备的 LSC/YSZ 断裂界面的微结构在图 7 和图 8 中示出。可以看到，对于传统方法 a，YSZ 和 LSC 的颗粒完全分散到彼此之中。对于这些电极，在较低离子传导颗粒载入量下，传导率与 YSZ 的传导率几乎相同，并且仅仅在离子传导材料的相对高浓度下才将发生渗滤行为。

虽然不意于受任何理论的限制，但是发明人认为渗滤行为可以由通过复合电极的两个传导机制的存在来解释：（i）通过作为阳极的 LSC 的电子通路；和（ii）通过 YSZ 和 LSC 两者的离子通路。在渗滤阈值之下，复合物的传导率类似于 YSZ 的传导率，表示只有通过 YSZ 相的离子传导通路。在渗滤阈值之上，传导率将被大大增强，这对应于从离子传导到通过 LSC 钙钛矿的电子传导的机制改变。对于本发明的电极（方法 b），含有 LSC 的前体盐的溶液可以在多孔 YSZ 的整个界面上被吸附。含有第二陶瓷材料的导电氧化物相的纳米颗粒层或薄膜可以在烧结之后沿 YSZ 表面相对均匀地形成，导致即使在低浓度下也具有改进的 LSC 颗粒到颗粒的接触。因此，第二陶瓷材料的连续导电钙钛矿相可以增加传导率，并且发现传导率的渗滤阈值可以在较低的载入量下。对于传统电极（方法 a），渗滤阈值在更高浓度的离子传导材料下，这是由于该材料与 YSZ 的混合。

本发明的阳极优选地具有多孔结构，该结构具有多个孔大小大于约  $0.5\ \mu\text{m}$  的孔。不是所有的孔都需要具有大于约  $0.5\ \mu\text{m}$  的孔大小，优选的是多于 50%、优选多于 60%、最优选多于 75% 的孔具有大于约  $0.5\ \mu\text{m}$  的孔大小。孔大小可以通过测量沿孔的主要尺寸的距离来确

定。在本发明中优选地，多个孔具有大于约  $0.75\ \mu\text{m}$ 、更优选大于约  $1\ \mu\text{m}$ 、极优选大于约  $1.5\ \mu\text{m}$  的孔大小。

在分散离子传导材料之前的阳极孔隙率一般微约 55% 到约 75%。孔隙率优选地通过将烧结产品浸入水中并将浸入之后的重量与浸入之前的重量进行比较来测量，如在 Kim, H., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473 (2002) 中描述的。该差别产生分散在孔中的水的重量，然后用其除以密度就将产生孔的体积。然后，孔隙率可以通过用孔的体积除以烧结产品的总体积而被简单地确定。最优选地，在分散电子传导材料之前的烧结电解质产品的孔隙率约为 60%。

在分散电子传导第二陶瓷材料之后的电极的孔隙率可以从约 10% 到约 75%、更优选从约 10% 到约 40%、最优选从约 12% 到约 30% 的任何值。电极的孔隙率将部分取决于所使用的电子传导材料的量，如图 1 所示。

现在将参照下面的非限制性实例来解释本发明。

#### 实例

LSC-YSZ 复合电极通过两个方法制备：(a) 方法 A，包括氧化物粉末的传统的物理混合；以及 (b) 方法 B，包括用金属盐浸渍多孔的 YSZ 基体。

#### 比较方法 (a)

对于传统复合物，所使用的 YSZ 可以从日本东京的 Tosoh 公司购买。LSC ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$ ) 从 La、Sr 和 Cr 的硝酸盐合成。在将 La、Sr 和 Cr 盐溶解在蒸馏水中后，混合物干燥并在空气中在  $800^\circ\text{C}$  下过夜煅烧。然后，该粉末使用研钵和研棒在异丙醇存在下被研磨，在空气中在  $1400^\circ\text{C}$  下烧结 4 小时，然后被再次研磨。通过 X 射线衍射 (XRD) 测量，所得到的粉末被示为具有正确的钙钛矿结构。最后，通过物理混合氧化物粉末，将它们单轴压成薄片，并将薄片煅烧到各种温度，来制备 LSC-YSZ 复合物，这将在下面更详细地描述。

#### 本发明的方法 (b)

为了通过浸渍制备复合物，方法 B，首先使用例如在 Gorte, R. J.,

*et al.*, *Adv. Materials*, 12, 1465 (2000), 和 Park, S., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A443 (2001) 中描述的方法来制备多孔 YSZ 基体。YSZ 粉末 (具有 8mol %  $Y_2O_3$  的  $ZrO_2$ , Tosoh TZ-84) 被直接使用并与蒸馏水、分散剂 (Duramax 3005, Rohm&Haas)、粘合剂 (HA12 和 B1000, Rohm&Haas) 以及孔形成物 (石墨和聚甲基丙烯酸甲酯) 混合。该稀浆被流延成为带, 其将得到具有约  $600\mu m$  厚度的多孔陶瓷薄片。在煅烧到  $1550^\circ C$  之后, 发现 YSZ 薄片和矩形片具有 60% 的孔隙率, 如由在浸水之后样品的重量变化所示出的。Kim, H., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473 (2002)。然后, 通过用含有适当浓度的 La、Sr 和 Cr 的可溶性盐的水溶液来浸渍 YSZ, LSC 被添加到多孔 YSZ 中。使用足够量的  $La(NO_3)_3$ 、 $Sr(NO_3)_3$  和  $Cr(NO_3)_3$  来制备具有 LSC 浓度在约 30% 体积比到约 40% 体积比范围内的复合物。

使用标准四探针 DC 方法来测量电导率。在该方法中, 样品被放在支持物上, 然后外部铂箔被附着到两端。使来自 1286 Solartron 电化学界面的电流通过样品, 同时使用 Tenma 72-410A 万用表监视跨样品的电压。电离率一般地在空气中或者在潮湿的  $H_2$  中测量。还使用 XRD 和扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6300LV) 来研究所选样品的相和微结构。

### 实例 1

根据上述方法 b 制备一系列多孔复合物, 以确定电子传导氧化物材料是否分散在多孔基体内。测量 LSC 量逐渐增加的一系列材料的孔隙率, 结果如图 1 所示。该图中的 LSC-YSZ 复合物被煅烧到  $1,100^\circ C$ 。对于这些数据, 导电氧化物的体积从其质量和堆积密度来确定。图中的线是假设第二氧化物填充孔时复合物孔隙率的预期变化。孔隙率如预期地降低的事实说明在煅烧处理之后电子传导氧化物材料存在于孔结构中。

如图 1 所示, LSC-YSZ 复合物的孔隙率从在 0% LSC 的 60% 体积比 (即, YSZ 基体的孔隙率) 降低到在约 64% 体积比 LSC 的 0%。最优

选地,复合物中 LSC 的浓度在约 30% 至 35% 体积比的数量级,使电极的孔隙率为或约为 30% 至 35%。

### 实例 2

根据上述方法 b 制备作为阳极材料有用的 LSC-YSZ 复合物。为了确定最佳煅烧温度,在不同温度下重复方法 b,结果在图 2 中示出。图 2 示出了在用 La、Sr 和 Cr 盐浸渍多孔 YSZ 到将对应于约 30% 体积重量比 LSC 的载入量之后,在煅烧到逐渐更高的温度后的 XRD 图。从大约 800°C 开始,对应于 LSC,钙钛矿相的峰(显著地,在 41、46、58、68 和 78 的  $2\theta$  角处)变得明显。这些峰在煅烧到 1,100°C 之后变得更尖锐,但是新相在更高的煅烧温度才出现。到 1,200°C 时,在 31 度处出现峰,认为这是因为形成了  $\text{SrZrO}_3$ 。对于低于 1,400°C 的煅烧温度,在 41 度附近的区域中也有几个重叠峰,它们可能与铬的化合物有关,例如  $\text{CrO}$ 、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_y$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_y$ 。为了防止形成可能对复合物性能有不好影响的不期望成分,优选地在比固态反应发生的温度低的烧结温度下制备复合物。在这种情况下,最优选地是在小于约 1,200°C 的煅烧温度下制备复合物。

### 实例 3

该实例的目的是要研究煅烧温度对复合物电导率的影响,结果在图 3 中示出。制备了两个 LSC-YSZ 复合物,两者都具有 30% 体积比的 LSC,但是一个使用上述方法 a 制备,而另一个使用上述方法 b 制备。在于 700°C 在空气和潮湿的  $\text{H}_2$  中测量传导率之前,在不同温度下将样品在空气中煅烧 2 小时。对于根据方法 b 制备的复合物,发现传导率随着温度增加并且在或约在 1,100°C 时达到最大值,然后在煅烧温度更高时降低。这与在 1,100°C 时形成 LSC 相、而在更高的温度下形成第二相是一致的。有趣的是,在最高温度下形成的复合物的传导率对气相组成敏感,而在 1,100°C 下形成的复合物则不这样。因为 LSC 在  $\text{P}(\text{O}_2)$  的大范围上保持导电,所以该发现进一步证明高温相不是 LSC。

对于使用方法 a 制备的复合物,传导率随温度增加而增加,一直到 1,400°C,并且在空气和  $\text{H}_2$  中测量的传导率之间没有很大差别。在

该情况中，传导率随煅烧温度增加的原因是非常不同的，因为在最初的样品制备中使用了导电的 LSC 相。对于这些样品，初始密度低，而煅烧增强了样品内的连通性。所观察到的在被加热到 1,100℃ 的样品和被加热到 1,400℃ 的样品之间传导率的相当小的增加，可能是由于对抗效应，即减小传导率的第二相的形成以及增加传导率的致密化。

#### 实例 4

该实例的目的是要研究 LSC 浓度对电导率的影响，其结果在图 4 中示出。制备了两个 LSC-YSZ 复合物，两者都在 1,100℃ 下煅烧 2 小时，但是一个使用上述方法 a 制备，而另一个使用上述方法 b 制备。所使用的 LSC 的体积百分比量在从 0 到约 100% 之间变化（100% 是对于根据方法 a 制备的 LSC-YSZ 复合物）。然后于 700℃ 在空气和潮湿的 H<sub>2</sub> 中测量传导率。由方法 b 制备的样品在 LSC 的较低体积分数下显示出相当高的传导率。认为这部分地是由于被浸渍到已限定基体中的材料不能被认为是随机介质的事实。认为在所有的可能性中，LSC 形成在 YSZ 孔壁上的涂层。

对于根据方法 A，从混合粉末制备的比较样品，传导率一直低直到 LSC 的重量分数达到约 80%。这比基于渗滤理论预想的高出很多，需要 LSC 的这么高的重量分数的事实，可能是由于不完全烧结以及在低制备温度下所得到的这些粉末的低密度。直到 LSC 的体积分数达到约 80%，材料才变得更致密，从而增加传导率。

下面的实例研究形成含碳沉积物对复合陶瓷阳极材料的影响。

#### 制造 SOFC

如上所述制备阳极。如下制备含二氧化铈的陶瓷阳极。通过流延方法同时制备致密电解质层和多孔 YSZ 基体。通过在没有孔形成物的生带上流延成具有石墨和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的带，来制得 YSZ（氧化钇稳定的氧化锆，Tosoh, 8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TZ-84）的双层、生带。将双层带烧制到 1800K 生成由 600 μm 厚的多孔层承载的具有 60 μm 厚致密侧的 YSZ 薄片。根据 Kim, H., *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1473 (2002) 的吸水测量，多孔层的孔隙率被确定为约 70%。接下来，

YSZ 和 LSM 粉末的 50:50 的混合物 ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , Praxair Surface Technologies) 作为膏状物被涂覆到薄片的致密侧, 然后被煅烧到 1400K 以形成阴极。第三步, 将多孔 YSZ 层用  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的水溶液浸渍, 并被煅烧到 723K 以分解硝酸根离子并形成  $\text{CeO}_2$ 。将多孔层然后用  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的水溶液浸渍, 并在空气中被再次加热到 723K 以分解硝酸盐。在这些实例中使用的所有电池含有 10% 重量比的  $\text{CeO}_2$ , 而不含金属。

在阴极使用 Pt 网和 Pt 膏状物并在阳极使用 Au 网和 Au 膏状物来形成电接触。具有  $0.45\text{cm}^2$  阴极面积的每一个电池使用 Au 膏状物和基于氧化锆的粘合剂 (Aremco, Ultra-Temp 516) 被密封到 1.0cm 的氧化铝管上。

#### 测试 SOFC 以及本发明的和用于比较的阳极

如上制备的固体氧化物燃料电池被放到炉子 7 内, 并在流动  $\text{H}_2$  中以  $2\text{K}/\text{min}$  的速度被加热到 973K。将  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、丙烷和 n-丁烷不稀释地送入电池, 而甲苯和癸烷以 75mol% 的与  $\text{N}_2$  的混合物形式送入。所有的烃, 包括在室温下为液体的烃, 被直接送入阳极而没有重整, 如在 Kim, H., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A693 (2001) 中描述的。

每一个电池在 973K 的性能由其具有正丁烷和  $\text{H}_2$  燃料的 V-I 曲线测量, 其阻抗谱给出了关于所选样品的额外信息。因为阴极和电解质在所有情况下都是以类似方式制备的, 所以燃料电池性能和阻抗谱的改变可以归因于阳极的改变。因为燃料流速在室温下总是大于  $1\text{cm}^3/\text{s}$ , 所以烃燃料的转化率总是小于 1%, 所以通过电化学反应生成的水是可以忽略的。阻抗谱使用 Gamry Instruments 的 EIS300 型, 在靠近开路电压 (OCV) 下以恒电流 (galvanostatic) 模式获得。

还测量了在正丁烷中的处理之后, 存在于 SOFC 阳极中的碳的量。为了实现该项, 阳极金属陶瓷样品在 973K 在石英流动反应器中被暴露于流动正丁烷中不同的时间。然后测量在暴露于流动的  $\text{O}_2$  之后即形成的 CO 和  $\text{CO}_2$  的量或样品重量。在重量测量中, 样品温度在流动的 He 中逐渐升到 973K, 被暴露于流动的正丁烷中有限的时间, 然后在流动

的 He 中被冷却。在更长的暴露之后,样品在冷却之前在 973K 在流动的 He 中被冲洗 24 小时。

在用于测量阳极中碳含量的第二方法中,样品在 973K 下在流动反应器中被暴露于正丁烷,并用 He 冲洗。然后,样品被暴露于由 15%  $O_2$ -85% He 的混合物组成的流动气体中,同时用质谱仪监视反应器的排出物。由离开反应器的 CO 和  $CO_2$  的量来确定样品中碳的量。所形成的碳的形式还以类似的方式通过程序升温氧化 (temperature-programmed oxidation, TPO) 来表征。在这些测量中,阳极样品在 973K 下被暴露于正丁烷 30 分钟。反应器在流动的 He 中被冷却到 298K,然后在 15%  $O_2$ -85% He 的流动气体混合物中以 10K/min 的速率被再次逐渐升温到 973K。

原理上,通过质谱仪进行的 TPO 实验将使得能够计算碳氢比,因为检测器应该能够确定沉积物中氢的量;但是,在真空系统中水的背景信号太高,不允许对这个量的精确测量。0.03g 的石墨粉末样品 (Alpha Aesar, 导电级 99.995%) 被放到相同的反应器中并在 15%  $O_2$ -85% He 的气流中以 10K/min 加热,以用于比较。对石墨样品的 SEM 测量显示颗粒被成型为厚度小于 10  $\mu m$  的片。

#### 制备并测试本发明的陶瓷阳极和 SOFC

##### 实例 5

如上制备的在阳极中含有二氧化铈作为第二陶瓷材料的 SOFC,在如上所述地暴露于正丁烷之前和之后,在流动的  $H_2$  中被测试,结果在图 5 中示出。如图 5 所示的,通过使陶瓷阳极与丁烷接触,从而在阳极上形成含碳沉积物,获得了极好的性能。

##### 实例 6

如上通过用 Sr 掺杂  $LaCrO_3$  浸渍多孔 YSZ 而制备的 SOFC,在如上所述地暴露于正丁烷之前和之后,也在流动的  $H_2$  中被测试,结果在图 6 中示出。如图 6 所示的,通过使陶瓷阳极与丁烷接触,从而在阳极上形成含碳沉积物,获得了极好的性能。

这些实例揭示了用烃处理本发明的陶瓷复合物阳极,通过在阳极

上形成含碳沉积物而改进了阳极的性能。

考虑这里描述的本发明的说明书和实施，本领域的技术人员将很清楚本发明的其它实施方案、使用和优点。说明书应该被认为仅仅是示例性的，因此本发明的范围意于由下面的权利要求限定。

图 1

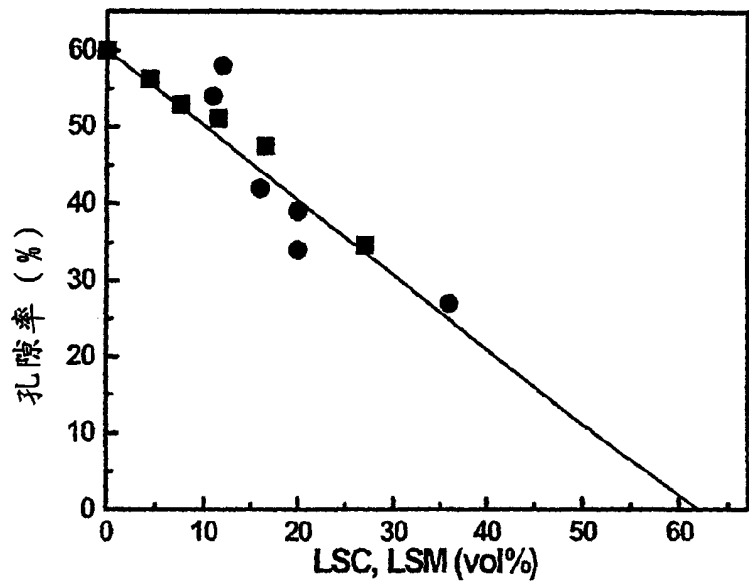


图 2

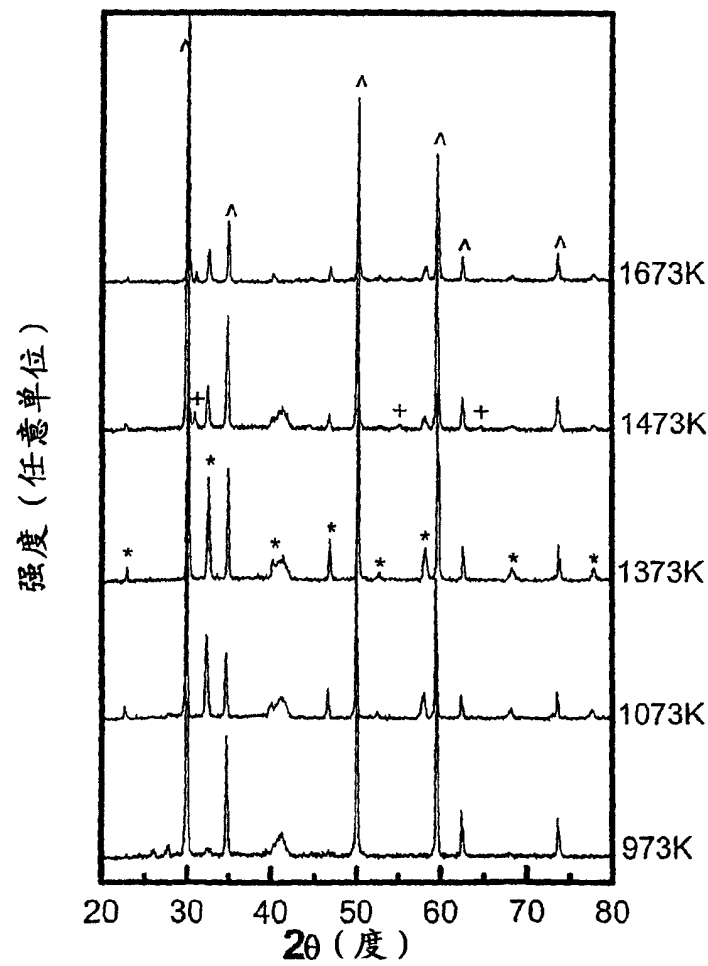


图 3

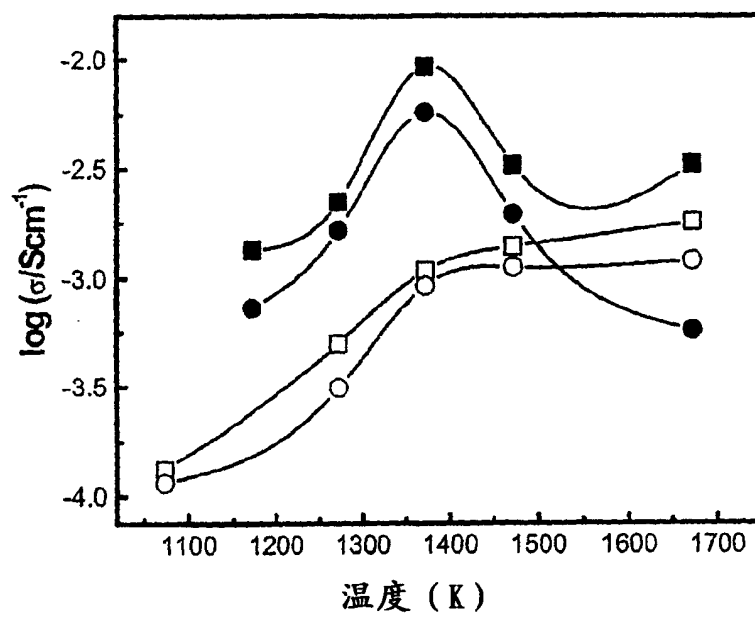


图 4

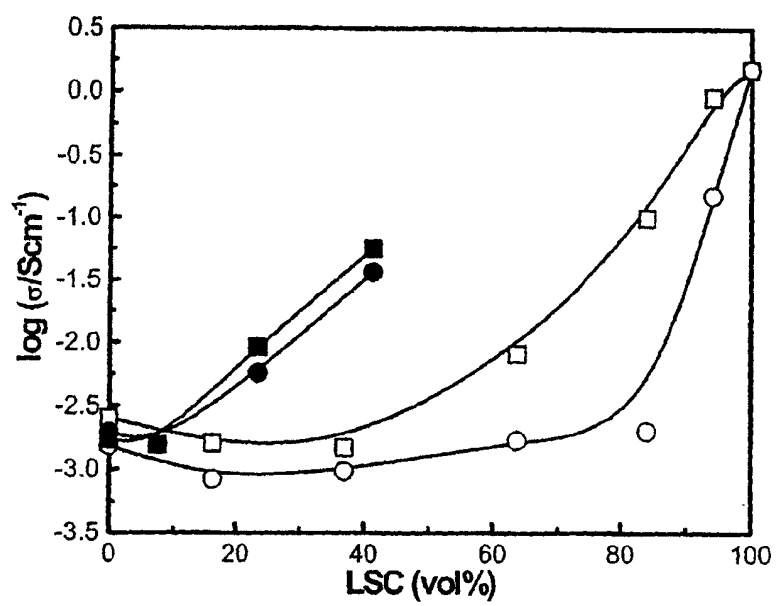


图 5

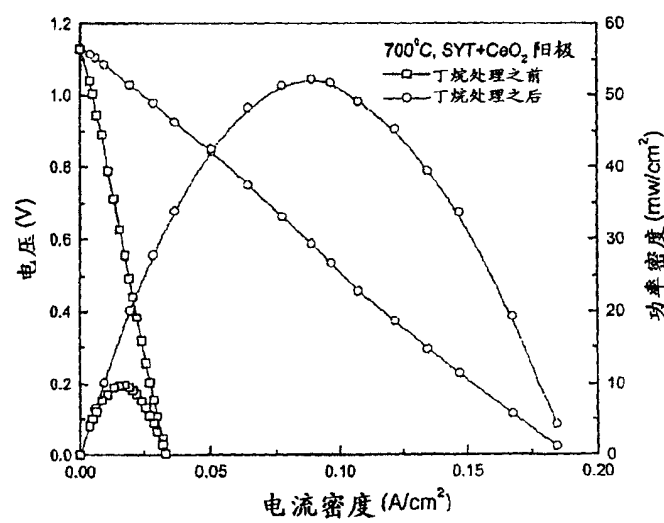


图6

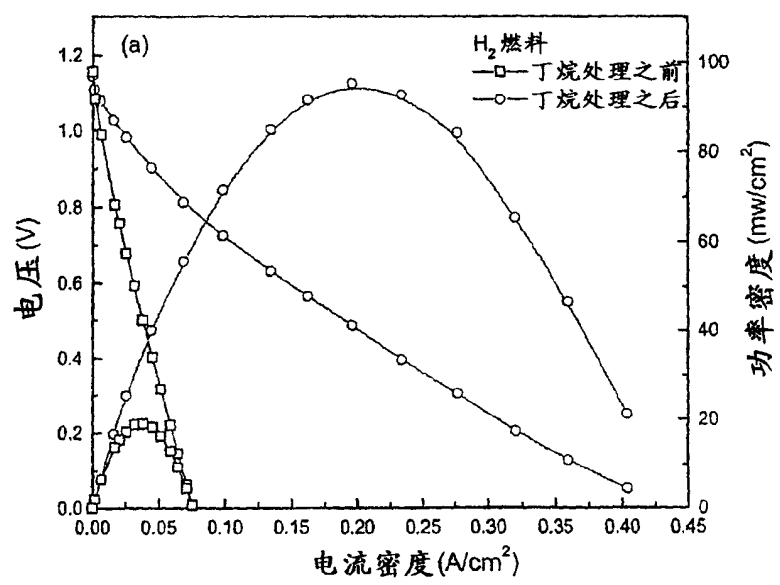


图7

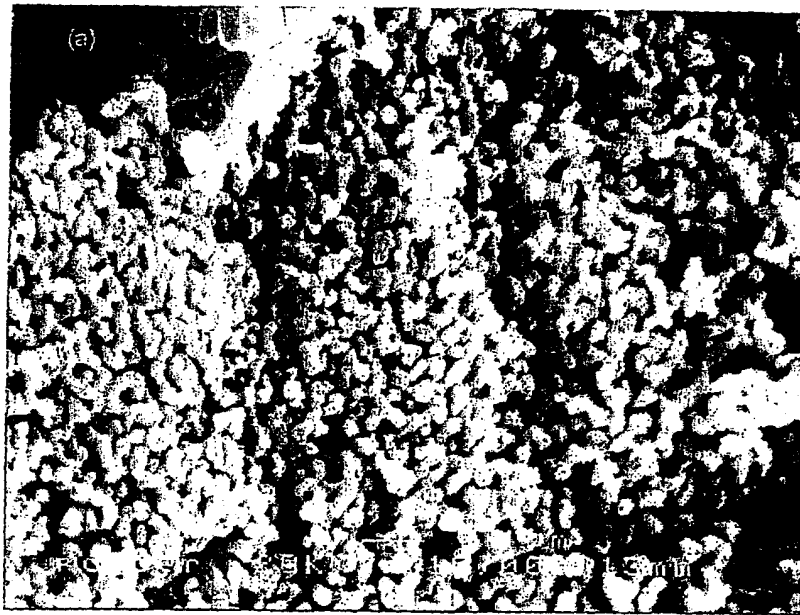


图 8

