



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101978537 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 200980109347.7

H01M 8/12(2006.01)

(22) 申请日 2009.03.18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08005045.3 2008.03.18 EP

US 20060269813 A1, 2006.11.30, 说明书第 0012-0072, 0090 段、附图 1, 19.

US 20060269813 A1, 2006.11.30, 说明书第 0012-0072, 0090 段、附图 1, 19.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.09.16

WO 2006082057 A2, 2006.08.10, 说明书第 8 页第 32 行至第 11 页第 26 行.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/002010 2009.03.18

审查员 杜凯

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/115319 EN 2009.09.24

(73) 专利权人 丹麦科技大学

地址 丹麦灵比

(72) 发明人 彼得·霍尔沃·拉尔森

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限

公司 11225

代理人 朱梅 刘晔

(51) Int. Cl.

H01M 4/88(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

一种全陶瓷固体氧化物电池

(57) 摘要

本发明提供一种全陶瓷固体氧化物电池,该电池包括阳极层、阴极层和夹在阳极层和阴极层之间的电解质层,其中,所述电解质层包含掺杂氧化锆,并具有 $40 \sim 300 \mu\text{m}$ 的厚度;其中,所述阳极层和阴极层都包含掺杂氧化铈或者都包含掺杂氧化锆;以及其中,由阳极层、电解质层和阴极层形成的多层结构为对称结构。本发明进一步提供了一种制备所述固体氧化物电池的方法。

1. 一种制备全陶瓷固体氧化物电池的方法, 该电池包括包含催化剂材料的阳极层、包含催化剂材料的阴极层和夹在阳极层和阴极层之间的电解质层,

其中, 所述电解质层包含掺杂氧化锆, 并具有 $40 \sim 300 \mu\text{m}$ 的厚度, 其中, 所述电解质层包括不止一层,

其中, 所述阳极层和阴极层都包含掺杂氧化铈或者都包含掺杂氧化锆;

其中, 由阳极层、电解质层和阴极层形成的多层结构为对称结构; 以及

其中, 该阳极和 / 或阴极在用催化剂材料浸泡前, 用包含掺杂氧化铈的防渗透材料浸泡过,

所述方法包括以下步骤:

- 设置第一电极前驱体层;
- 在该第一电极前驱体层顶上形成至少两个电解质层;
- 在电解质层顶上形成第二电极前驱体层;
- 烧结得到的多层结构,
- 至少将防渗透材料的前驱体溶液或悬浮液浸渍入即将形成阴极层的电极前驱体层中,
- 进行热处理; 以及
- 用催化剂或催化剂前驱体浸泡所述第一电极前驱体层和所述第二电极前驱体层。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述烧结温度为 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述防渗透材料选自 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 中。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 用于将形成阴极层的电极前驱体层的催化剂或者催化剂前驱体选自亚锰酸盐、铁酸盐、钴酸盐、镍酸盐及它们的混合物中。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 用于将形成阳极层的电极前驱体层的催化剂或者催化剂前驱体选自 Ni , $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ 合金, Ni 和掺杂氧化铈的混合物, Ni 和掺杂氧化锆的混合物, Cu 和掺杂氧化锆的混合物, Cu 和掺杂氧化铈的混合物, $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-\delta}$, 以及 $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, 前述化学式中, $\text{Ma} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$, $\text{Mb} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$, $0 \leq s \leq 0.5$, $\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$, x 为 $0 \sim 1$ 。

一种全陶瓷固体氧化物电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全陶瓷固体氧化物电池 (SOC) 及其制备方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物电池 (SOCs) 通常包括为不同应用所设计的电池, 如固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 或者固体氧化物电解池 (SOECs)。由于它们共同的基本结构, 相同的电池可能用于, 例如, SOFC 应用和 SOEC 应用中。由于在 SOFCs 中, 燃料被送入电池中转换为电能, 而在 SOECs 中, 应用电能以产生燃料, 因此这些电池通常被称作“可逆”SOCs。

[0003] 固体氧化物电池可以有不同的设计。典型的结构包括被夹在两个电极之间的电解质层。在电池运行期间, 通常在约 500℃~约 1100℃ 的温度下, 一个电极与氧气或空气接触, 而另一个电极与燃料气体接触。

[0004] 在现有技术中提出的最常见的制备工艺包括单电池的制备。通常, 设置一个支撑件, 在其上形成电极层, 然后涂覆电解质层。将如此形成的半电池干燥然后烧结, 在一些情况下在还原气氛下烧结。最终, 在其上形成第二电极层以得到全电池。或者, 电极层或者电解质层之一可以用作支撑层, 其厚度为约 300 μm 以上。

[0005] 这种方法通常需要相对较厚的支撑层以提供所得电池的机械稳定性, 从而增加了单电池的总厚度。已提议由金属或金属合金形成支撑件, 它们与陶瓷材料相比不易破碎, 且因此其机械稳定性优异。然而, 已发现其缺点在于, 由于使用的金属材料从支撑件中向外迁移, 尤其是支撑件中使用铬时, 会使在相邻的电极层中的催化剂中毒。此外, 对于意图用在最高至约 1000℃ 的范围内的应用中的 SOC 而言, 金属支撑件并不合适。

[0006] 另外, 如果电极之一还用作支撑层, 一方面, 该层的总厚度决定了电池的机械稳定性, 即, 该层必须足够厚; 另一方面, 该层的厚度影响了通过电极层的气体扩散, 且因此应当足够薄。此外, 为了以尽可能大的成本效益制备电池, 对于每层使用的材料的量应该保持最小。

[0007] US-A-2004/0166380 (Gorte 等) 涉及一种用于 SOFCs 的多孔电极, 其中, 电极主要被由陶瓷材料和电化学导电材料组成。所述电极是通过将多孔陶瓷材料使用电化学导电材料的前驱体进行浸泡而制备的。该专利关注的焦点特别在于提供一种阴极, 该阴极包含多孔陶瓷基体和至少部分分散在该多孔陶瓷基体中的电化学导电材料, 其中, 所述多孔陶瓷基体包括多个孔径至少约 0.5 μm 的孔。

[0008] US-A-2004/0018409 (Hui 等) 公开了一种 SOFC, 该 SOFC 包括位于多孔阳极和多孔阴极之间的致密电解质。所述电解质优选为氧化钪稳定的氧化锆。阳极可以由钪掺杂的钛酸锶、钪掺杂的钛酸锶和镍、掺杂氧化铈、镧掺杂的氧化铈和镍、或者氧化钪稳定的氧化锆和镍形成。阴极可以由锶掺杂的锰酸镧或掺杂铁酸镧形成。所述 SOFC 可以进一步包括位于电极和电解质之间的‘夹层’。所述夹层为用作防渗透层的致密层。此外, 这些夹层不包含任何催化剂材料, 且由于这些层为致密层, 它们不能用作电极。

[0009] WO-A-2006/082057 (Larsen) 涉及一种 SOFC, 其包括夹在两个电极层之间的电解

质层,以及用于保持电池的机械稳定性的金属支撑件。

[0010] US-A-2004/0101729(Kearl) 涉及一种 SOFC,其具有薄膜电解质,该薄膜电解质与厚膜阳极/燃料电极和厚膜阴极/空气电极两者相结合。所述阴极优选包含如银的材料,或者具有钙钛矿结构的材料,如镧锶锰氧、镧锶铁氧、镧锶钴氧、 $\text{LaFeO}_3/\text{LaCoO}_3$ 、 YMnO_3 、 CaMnO_3 、 YFeO_3 及其混合物。该电池可以进一步包括位于电极和电解质层之间的中间层。所述中间层不包含任何催化剂材料,且由于这些层为致密层,它们不能用作电极。

[0011] WO-A-98/49738(Wallin等)公开了一种用于固态电化学器件的复合氧电极/电解质结构,该固态电化学器件具有与致密电解质膜接触的多孔复合电极,所述电极包括:

[0012] (a) 一种多孔结构,其具有离子导电材料和电子导电材料的互穿网络;以及

[0013] (b) 一种电催化剂,其与所述电子导电材料不同,分散在多孔结构的孔隙中。

[0014] WO-A-2007/011894(Hertz等)公开了一种具有纳米尺寸晶粒的薄膜复合材料,包括薄膜层,该薄膜层包含:

[0015] (a) 电子导体;以及

[0016] (b) 离子导体。

[0017] US-A-2003/0082436(Hong等)涉及一种用于 SOFC、传感器或固态器件的电极,包括用氧离子导电陶瓷氧化铈薄膜涂覆的电极。电解质可以为夹在 Pt-LSM 电极之间的 YSZ 电解质。

[0018] US-A-5,543,239(Virkar等)公开了一种用于燃料电池、催化剂或者传感器的具有增强的三相边界长度的改进的电极/电解质结构,其中,所述结构包括:

[0019] (a) 基层层,其由致密电解质材料组成;

[0020] (b) 所述致密电解质材料的多孔表面层,其在所述致密电解质基层层上;

[0021] (c) 电催化材料,其在所述电解质的多孔表面层上或在所述电解质的多孔表面层中,其中,所述电催化材料在所述多孔电解质的表面上是连续的,与存在的气体形成增强的三相边界;以及

[0022] (d) 所述结构整体连接或者附着到多孔阳极上。

[0023] US-A-2006/0093884(Seabaugh等)涉及一种陶瓷层压结构,该陶瓷层压结构包括部分稳定的氧化锆电极层,该部分稳定的氧化锆电极层将完全稳定的氧化锆电极层夹在中间。

[0024] US-A-2008/0038611(Sprenkle等)公开了一种用于电化学电池的电极负载的电解质膜,该电解质膜包括:

[0025] - 在导电电极基板上负载的陶瓷离子导电电解质的基本上连续的层,其中,该基板包括一个活性电极层和一个块状电极层;

[0026] - 与电解质层相对的块状电极层表面上的支撑结构,其具有与电解质层的热膨胀系数近似相等的热膨胀系数。

[0027] EP-A-1482584(Komada等)教导了一种用于固体氧化物电池的电极,其中:

[0028] - 该电极包括由具有三维网状结构的多孔烧结致密层组成的骨架,该多孔烧结致密层由氧化物离子导电材料和/或混合氧化物离子导电材料制成;

[0029] - 由电子导电材料和/或混合氧化物离子导电材料制成的晶粒,其被粘附到所述骨架的表面;以及

[0030] - 在能够将所述晶粒填入所述多孔烧结致密层的孔隙中的条件下烘烤该晶粒,使其进入所述孔隙中。

[0031] 考虑到现有技术中的 SOC 组合物的缺点,仍然需要改进 SOC,使其耐用、具有良好机械稳定性、没有现有技术中的 SOC 的所述缺点、可在最高至 1000℃或更高的宽温度范围内使用且具有优异的整体寿命。

发明内容

[0032] 发明目的

[0033] 因此,构成本发明基础的目标问题是提供一种 SOC,其具有增强的电极性能和优异的寿命而不牺牲电池的机械稳定性,并提供一种制备该 SOC 的方法。

[0034] 发明概述

[0035] 上述问题通过提供一种全陶瓷固体氧化物电池而得以解决,所述电池包括阳极层、阴极层和夹在阳极层和阴极层之间的电解质层,

[0036] 其中,所述电解质层包含掺杂氧化锆,并具有 40 ~ 300 μm 的厚度,

[0037] 其中,所述阳极层和阴极层都包含掺杂氧化铈或者都包含掺杂氧化锆;以及

[0038] 其中,由阳极层、电解质层和阴极层形成的多层结构为对称结构。

[0039] 上述问题还通过提供一种制备上述全陶瓷固体氧化物电池的方法而得以解决,所述方法包括以下步骤:

[0040] - 设置第一电极前驱体层;

[0041] - 在该第一电极前驱体层的顶部上形成电解质层;

[0042] - 在电解质层的顶部上形成第二电极前驱体层;以及

[0043] - 烧结得到的多层结构。

[0044] 在从属权利要求和以下本发明具体的说明书中阐明了优选的实施方式。

附图说明

[0045] 图 1 说明了根据本发明的 SOC,其包括夹在两个电极层 2 和 3 之间的电解质层 1。

[0046] 图 2 说明了根据本发明的 SOC,其包括夹在电极层 5 和 8 之间的电解质层 4。

[0047] 图 3 说明了根据本发明的 SOC 的另一个实施方式,其包括两个电解质层 9、10 和两个电极层 11 和 12。

[0048] 图 4 说明了根据本发明的 SOC,其具有波纹状图案并包括夹在两个电极层 14 和 15 之间的电解质层 13。

具体实施方式

[0049] - 本发明的 SOC

[0050] 本发明提供一种全陶瓷固体氧化物电池,该电池包括阳极层、阴极层和夹在阳极层和阴极层之间的电解质层,

[0051] 其中,所述电解质层包含掺杂氧化锆,并具有 40 ~ 300 μm 的厚度;

[0052] 其中,所述阳极层和阴极层都包含掺杂氧化铈或者都包含掺杂氧化锆;以及

[0053] 其中,由阳极层、电解质层和阴极层形成的多层结构为对称结构。

[0054] 本发明的固体氧化物电池包括固体氧化物燃料电池以及固体氧化物电解池。在本发明中所谓“全陶瓷”的含义是指这样一种 SOC, 其不包括金属层, 且不包括部分含有除了催化剂材料以外的金属组分的层。因此, 本发明的电池不包括任何金属支撑件, 也不包括任何至少部分或者全部由金属或金属合金形成的层。其优点在于, 可以有效地避免由于物质从金属中迁移出来导致的电极层和电极层中的催化剂的中毒。此外, 如果需要, 该电池适合在如最高至 1000℃ 或更高的温度的运行条件下使用。特别地, 除了在烧结以后通过浸泡电极前驱体层引入的催化剂材料以外, 所述“全陶瓷”固体氧化物电池不包含任何金属材料。即, 除了催化剂材料以外, “全陶瓷”固体氧化物电池仅包含非金属组分。

[0055] 本发明的 SOC 具体而言包括夹在两个多孔掺杂氧化铈电极层之间或者在两个多孔掺杂氧化锆电极层之间的掺杂氧化锆电解质层。由于此结构, 作为电解质层的掺杂氧化锆仅仅为离子导体, 而与掺杂氧化锆相比, 在形成阴极的层中的掺杂氧化铈提供了更好的离子导电性和与阴极材料的更小的反应性。对于阳极, 掺杂氧化铈成为混合导体, 即电子和离子两者的导体, 且由此与基于掺杂氧化锆的阳极相比, 增强了阳极性能。因此, 提供了增强的电极性能。

[0056] 在本发明的电池中, 由阳极层、电解质层和阴极层形成的多层结构为对称结构。在本发明中所谓“对称”的含义是指阳极和阴极(前驱体)层是多孔的且这两层的氧化铈组成和各自电极(前驱体)层的厚度是相同的, 从而使电解质层夹在中间以形成对称结构。这确保了在使用中在温度循环期间由两侧施加到电解质层上的机械力是对称的。此外, 由于电极层的热膨胀比夹在其中的电解质层的热膨胀更大, 所以电解质层在电池冷却期间处于受压状态。这两个特点都导致了电池机械强度的改善。如果使用包含掺杂氧化锆的电极, 这些层的热膨胀系数(TEC)优选通过掺杂物的浓度调整, 或通过使用合适的掺杂剂以确保这些电极的 TEC 高于电解质层的 TEC。

[0057] 当然, 最终阴极和阳极层在其所使用的催化剂方面有所区分, 但是这对电池的对称性特征没有影响, 这对于本领域技术人员来说是显而易见的。更具体而言, 不同催化剂的存在对各个层的层厚度、孔隙率或者氧化铈的组成没有任何影响。

[0058] 在本发明中提到所谓“电极前驱体层”时, 如将在下文中结合本发明的方法进行描述的, 其含义是指在烧结后但是在用催化剂材料浸泡之前的、在电池的制备期间的电极层。在一个优选的实施方式中, 在用催化剂材料浸泡前, 如上所述, 所述电极层在氧化铈或氧化锆组成以及厚度方面是相同的。通过选择相应的催化剂材料并以其浸泡所述电极层(这确定了电极层的功能)将这些电极层形成最终的电极层, 即阴极层和阳极层。

[0059] 因此, 在本发明中所谓“对称”的含义是指包含如下阳极层和阴极层的电池, 其中所述阳极层和阴极层在氧化铈或氧化锆组成以及厚度方面都是相同的, 而仅仅在催化剂方面是不同的。

[0060] 由图 1 可以看出, 这些电极层可以被形成为单层 2 和 3。然而, 由图 2 可以看出, 这些电极层, 即阳极层和阴极层也可以被形成为在每侧都包含相同层数的多层结构。如图 2 所示, 每个电极都包括两层 5、7 和 6、8。当然, 如果需要, 每个电极也都可以不损失如上所述的多层结构的对称性的情况下具有不止两层。

[0061] - 电解质层

[0062] 包含掺杂氧化锆的电解质层的厚度在干燥状态下为 40 ~ 300 μm , 优选为 50 ~

280 μm 。更优选地,该厚度最高至 200 μm ,更优选最高至 250 μm ,更优选最高至 150 μm 。该厚度取决于电池的预期运行温度和后期应用对离子导电性以及机械强度的要求。与现有技术中的电解质层应尽可能地薄的 SOC 相反,本发明的 SOC 的电解质层可以相对较厚,即,最高至 300 μm ,从而可以允许电极层较薄而且不损失机械稳定性。

[0063] 在另一个优选的实施方式中,可逆固体氧化物薄层燃料电池的电解质层是包括至少两层的多层结构,如图 3 中层 9 和层 10 所示。所述多层结构的总厚度仍在上述范围以内。

[0064] - 电极层

[0065] 包含掺杂氧化铈的电极层(即阳极层和阴极层)的厚度在干态下优选为 150 μm 以下,更优选为 100 μm 以下,且甚至更优选为 50 μm 以下。由于在一些情况下电解质层提供了机械稳定性,电极层可以相对较薄。此外,电极层的厚度优选为至少 1 μm ,更优选 10 μm ,且最优选 20 μm 。如上所述,由于电池具有对称性特征,阳极层和阴极层的厚度当然是相等的。

[0066] 如用水银孔率法测定的,在用催化剂浸泡前的电极前驱体层的孔隙率优选为 20 ~ 80%,更优选为 30 ~ 70%,且甚至更优选为 40 ~ 60%。

[0067] 在一个更优选的实施方式中,如图 2 所示,所述电极前驱体层各包括两个不同的层。这些电极前驱体层可各自包括不止两层,同时保持电池结构整体的对称性。

[0068] 如上所述,由于最终电池结构为对称结构,且电解质层被夹在电极层之间,因此具有比与电解质层相接触的电极层更小的 TEC 的电解质层在冷却过程中将处于受压状态。由此,电池显示出改良的稳定性,从而导致电池寿命更长。

[0069] 在另一个优选的实施方式中,将所制备的电池结构在烧结之前成型,以得到图案结构。图案结构包括条状结构或者蛋盘状结构,如图 4 所示。如果需要,图案可以在后面的应用中用于提供电池内的气体通道。如果存在的话,所述图案有助于增强电池的整体刚度和加工强度。电池的成型进一步增加了电堆的功率/体积性能,这在一些应用中是非常有利的。如何使电池结构成型对于所属领域的技术人员来说是公知的。

[0070] 当所述电极层中存在催化剂时,优选用于浸泡将作为阴极层的电极前驱体层的催化剂或者其前驱体选自亚锰酸盐、铁酸盐、钴酸盐和镍酸盐及其混合物中。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{MnO}_{3-s}$ 和 $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_s\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$, 其中, $\text{A} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ln}$ 或其混合物,且 $\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ 或其混合物,以及 $\text{Ln} =$ 镧系元素。具体例子包括镧锶锰氧、镧系元素锶铁钴氧、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-s}$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-s}$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$ 、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-s}$ 或其混合物。在所述化学式中, x 为约 0 ~ 1,更优选为约 0.1 ~ 0.5,且最优选为 0.2 ~ 0.4。 y 为约 0 ~ 1,更优选为约 0.1 ~ 0.5,且最优选为 0.2 ~ 0.3。 s 优选为 0.7 ~ 1。

[0071] 此外,如果需要,电解质材料(如掺杂氧化锆或掺杂氧化铈)可以单独或者与任何上述提到的材料一起浸渍到规定作为阴极的电极前驱体层中。

[0072] 当所述电极层中存在催化剂时,还优选用于浸泡将作为阳极层的电极前驱体层的催化剂或者其前驱体选自 Ni 、 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ 合金、以及 Ni 和掺杂氧化铈/氧化锆的混合物、或者 Cu 和 Cu 和掺杂氧化锆/氧化铈的混合物中。或者可以使用 $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-s}$, $\text{Ma} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{Mb} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$; $0 \leq s \leq 0.5$; 或者 $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, $\text{M} = \text{T}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$ 。在所述化学式中, x 为约 0 ~ 1,更优选为约 0.1 ~ 0.5,且最优选为 0.2 ~ 0.3。

[0073] 此外,如果需要,电催化活性电解质材料(如掺杂氧化铈)可以在阳极中单独或者与任何上述提到的材料一起浸渍到阳极中。。

[0074] - 可选防渗透层

[0075] 在另一个优选的实施方式中,将规定作为阴极的电极前驱体层用防渗透材料浸泡。由通过浸泡整个阴极前驱体层而提供在电极前驱体层和电解质层的表面上沉积的防渗透材料,有效地防止了在高温(例如,在电池运行期间)下在阴极材料和电解质材料之间的界面反应。这消除了阴极和电解质材料之间的不期望的反应,特别是在阴极层中的La和/或Sr氧化物和在电极前驱体层和电解质层中的 ZrO_2 之间的不期望的反应,否则该反应会导致电池中电绝缘界面层的形成且因此降低其电化学活性。

[0076] 优选地,所述防渗透材料包含氧化铈,更优选为掺杂氧化铈如 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$ (即CG010)或 $(Ce_{0.9}Sm_{0.1})O_{2.8}$ (即CS010)。

[0077] 所述防渗透材料的前驱体溶液或悬浮液优选为掺杂氧化铈的硝酸盐溶液,例如,Gd掺杂的氧化铈($(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$)的硝酸盐溶液,或者平均粒径为2~100nm,优选为30~100nm,更优选为30~80nm的掺杂氧化铈颗粒的胶态悬浮液。

[0078] - 本发明方法

[0079] 本发明进一步提供了一种制备上述全陶瓷固体氧化物电池的方法,该方法包括以下步骤:

[0080] - 设置第一电极前驱体层;

[0081] - 在该第一电极前驱体层顶上形成电解质层;

[0082] - 在电解质层顶上形成第二电极前驱体层;以及

[0083] - 烧结得到的多层结构。

[0084] 电池可以使用本领域技术人员公知的和提出的标准陶瓷加工技术和先进的胶体和化学加工方法制备。优选地,烧结温度在1000~1300℃之间。

[0085] 优选地,该方法进一步包括用上述电化学活性材料浸泡电极前驱体层的步骤。

[0086] - 可选防渗透层

[0087] 在另一个优选实施方式中,将阴极前驱体层在用催化剂材料浸泡之前用防渗透材料浸泡。如上文所述,由通过浸泡整个阴极前驱体层而提供在电极前驱体层和电解质层的表面上沉积的防渗透材料,防止了在空气电极(阴极)材料和电解质材料之间的界面反应。这有利地消除了阴极和电解质材料之间的不期望的反应,特别是在阴极层中的La和/或Sr氧化物和在电解质中的 ZrO_2 之间的不期望的反应,它们在电池中趋于反应并形成电绝缘界面层且因此降低其电化学活性。

[0088] 优选地,所述防渗透材料包含氧化铈,更优选为掺杂氧化铈如 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$ (即CG010)或 $(Ce_{0.9}Sm_{0.1})O_{2.8}$ (即CS010)。

[0089] 更优选的是至少将所述防渗透材料的前驱体溶液或悬浮液浸渍入阴极前驱体层中,并随后进行热处理的步骤。然后,用上述的催化剂或催化剂前驱体浸泡这些电极。

[0090] - 有益效果

[0091] 本发明的全陶瓷固体氧化物电池包括基于氧化锆的电解质和基于氧化铈或氧化锆的电极(前驱体)层的组合,这导致:

[0092] • 由于在电极中用氧化铈取代氧化锆而增强的电极性能;

- [0093] • 电池适合用在宽温度范围的应用中,即,500 ~ 1100℃ ;
- [0094] • 耐用的全陶瓷电池而不需要额外的支撑层,特别是金属支撑层 ;
- [0095] • 电池制备方法仅需要一个烧结步骤,使该制备成本效益更大 ;
- [0096] • 在烧结电池之后浸泡电极,从而确保了精细的微结构并由此确保了高性能 ;
- [0097] • 由于氧化铈的热膨胀系数比氧化锆的热膨胀系数高,或者由于掺杂氧化锆电极层的热膨胀系数比氧化锆电解质层的热膨胀系数高,基于氧化锆的电解质受到两侧的压力,且因此会增加电池的机械强度 ;
- [0098] • 电池具有更长的寿命。

[0099] 现将通过下列实施例描述本发明。然而,本发明并不仅限于此。

[0100] 实施例

[0101] 实施例 1 :

[0102] -SOC 的制备

[0103] 第一步骤包括带状流延 (tape-casting) 两个层 (层 1- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层)。用于进行带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0104] 层 1 : 悬浮液包含与 10vol % 的石墨成孔剂 (pore former) 混合的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO10) 粉末。坯体厚度为约 40 μm 。该层的烧结后的孔隙率为约 50%,且平均孔径约 2 ~ 3 μm 。

[0105] 层 2 : 悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末。电解质层烧结后的厚度为约 25 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0106] 第二步骤包括将上述薄片 (foil) 层压成层压结构,如图 1 所示,该层压结构包括夹在两个电极前驱体层 (2,3) 之间的电解质层 (1)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行,并一次成型。如图 1 所示,所得到的结构是对称的。

[0107] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0108] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以 50℃ /h 的升温速率加热到约 500℃。在浸泡 2 小时以后,将炉子以 100℃ /h 的升温速率加热到约 1200℃,并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0109] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗入到所述多孔结构中。进行六次渗透,并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0110] 在第六步骤中,阳极被浸泡。浸渍阴极侧在浸泡阳极之前被掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 40vol % 的 Ni 和 60vol % 的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_2$ (NiO 还原以后)。

[0111] 如此形成的电池的厚度为约 100 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0112] 实施例 2 :

[0113] -SOC 的制备

[0114] 除了在步骤五中浸泡阴极以外,按上述实施例 1 所述制备电池。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3\delta}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2\delta}$ (CGO10) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并进行中间加热步骤。

[0115] 所得到的电池的厚度为约 $100\text{ }\mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0116] 实施例 3:

[0117] -SOC 的制备

[0118] 步骤一到四按照实施例 1 所述进行制备。

[0119] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用聚合物密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3\delta}$ 和 (CGO10) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透,并在各次渗透之间进行中间干燥。

[0120] 如实施例 1 所述完成该电池。所得到的电池的厚度为约 $100\text{ }\mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0121] 实施例 4:

[0122] -SOC 的制备

[0123] 第一步骤包括带状流延两个层(层 1- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0124] 层 1:悬浮液基于 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2\delta}$ 粉末,并使用木炭作为成孔剂。坯体厚度为约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层的烧结喉的孔隙率为约 50%,且平均孔径在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

[0125] 层 2:悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2\delta}$ 粉末。薄片的坯体厚度为约 $12\text{ }\mu\text{m}$ 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0126] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构,如图 1 所示,该层压结构包括夹在两个电极前驱体层(2,3)之间的电解质层(1)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行,并一次成型。

[0127] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12\times 12\sim 30\times 30\text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0128] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后,将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1150°C ,并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0129] 第五步骤为阴极防渗透层的浸泡。烧结后,将钆掺杂的氧化铈 $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2\delta}$ (防渗透材料)的硝酸盐溶液浸入至阴极前驱体层中两次。浸泡后,将样品在 400°C 下热处理 1 小时。

[0130] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr 和 Co 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行六次渗透,并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{CoO}_{3\delta}$ 。

[0131] 在第七步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真

空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为40vol%的Ni和60vol%的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ (NiO还原以后)。

[0132] 如此形成的电池的厚度为约100 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0133] 实施例5:

[0134] -SOC的制备

[0135] 第一步骤包括带状流延两个层(层1-电极前驱体层,以及层2-电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和EtOH+MEK一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0136] 层1:悬浮液包含与10vol%的PMMA填料混合的 $(\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})\text{O}_{2-\delta}$ (CG015)粉末。烧结后的厚度为约25 μm 。该层烧结后的孔隙率为约60%,且平均孔径在1~3 μm 之间。

[0137] 层2:悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 粉末。电解质层烧结后的厚度为约150 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的96%。

[0138] 如实施例3所述完成该电池。如此形成的电池的厚度为约200 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0139] 实施例6:

[0140] -具有多层电极的SOC的制备

[0141] 第一步骤包括带状流延三个层;两个含有氧化铈的电极前驱体层(层1和2)和一个电解质层(层3)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和EtOH+MEK一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。这些层的相对热膨胀系数(TEC)为 $\text{TEC}_{\text{层3}} < \text{TEC}_{\text{层1}} \leq \text{TEC}_{\text{层2}}$ 。

[0142] 层1:悬浮液包含 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 15vol%的石墨被用作成孔剂。烧结后的厚度为约30 μm 。该层烧结后的孔隙率为约50%,且孔径在2~5 μm 之间。

[0143] 层2:悬浮液基于 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 。10vol%的石墨被用作成孔剂。该薄片烧结后的厚度为约25 μm 。该层的烧结后的孔隙率为约50%,且孔径在1~3 μm 之间。

[0144] 层3:悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约50 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的96%。

[0145] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构,该层压结构包括按照层1-层2-层3-层2-层1的顺序夹在每侧的两个电极前驱体层之间的电解质层。这种层结构对应于图2所示的层4~8。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行,并一次成型。

[0146] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这通过样品的刀片冲压完成,面积约为600 cm^2 。

[0147] 如实施例1所述完成该电池。所得到的电池的厚度为约160 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0148] 实施例7:

[0149] -具有多层电解质的薄SOC的制备

[0150] 第一步骤包括带状流延三个层；一个含有氧化铈的电极前驱体层（层 1）和两个电解质层（层 2 和 3）。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后，使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延，且随后干燥该流延带。这些层的相对热膨胀系数（TEC）为 $TEC_{\text{层}3} < TEC_{\text{层}1} \leq TEC_{\text{层}2}$ 。

[0151] 层 1：电极前驱体层。悬浮液基于 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$ 。10vol% 的石墨被用作成孔剂。该薄片烧结后的厚度为约 50 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%，且孔径在 1 ~ 3 μm 之间。

[0152] 层 2：电解质层。悬浮液基于 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$ 。该薄片烧结后的厚度为约 10 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 96%。

[0153] 层 3：悬浮液基于 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.8}$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约 5 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0154] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构，该层压结构包括按照层 1- 层 2- 层 3- 层 2- 层 1 的顺序夹在每侧的电极前驱体层之间的电解质层。所述层压是在 120℃ 下通过温压进行的。

[0155] 在第三步骤中，所述层压的带被切成小方块。这是通过样品的刀片冲压完成，面积为约 600 cm^2 。

[0156] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 50℃ /h 的升温速率加热到约 500℃。在浸泡 2 小时以后，将炉子以 100℃ /h 的升温速率加热到约 1200℃，并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0157] 第五步骤为阴极在电解质层（层 3）的一侧的浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透，并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为： $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3.8}$ 。

[0158] 在第六步骤中，阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行五次渗透，并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 40vol% 的 Ni 和 60vol% 的 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.8}$ （NiO 还原以后）。

[0159] 如此形成的电池的厚度为约 125 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0160] 实施例 8：

[0161] - 具有多层电解质的 SOC 的制备

[0162] 第一步骤包括带状流延两个层（层 1- 电极前驱体层，以及层 2- 电解质层）。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后，使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延，且随后干燥该流延带。

[0163] 层 1：悬浮液包含 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ 。烧结后的厚度为约 30 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 30%，且孔径在 1 ~ 2 μm 之间。

[0164] 层 2：悬浮液基于 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.8}$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约 15 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0165] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构，如图 3 所示，该层压结构包括夹在两

个电极前驱体层 (11, 12) 之间的两个电解质层 (9, 10)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行, 并一次成型。

[0166] 在第三步骤中, 所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0167] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后, 将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1200°C , 并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0168] 第五步骤为阴极防渗透层的浸泡。烧结后, 将钆掺杂的氧化铈 ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2.8}$) (防渗透材料) 的硝酸盐溶液浸入至阴极前驱体层中两次。浸泡后, 将样品在 400°C 下热处理 1 小时。

[0169] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行五次渗透, 并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0170] 在第七步骤中, 阳极被浸泡。将阴极浸渍侧用橡胶密封剂掩蔽。将 Cu、Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透, 并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 4vol% 的 Cu, 38vol% 的 Ni 和 58vol% 的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0171] 所得到的电池的厚度为约 $90 \mu\text{m}$, 且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0172] 实施例 9:

[0173] - 具有图案成型结构的 SOC 的制备

[0174] 步骤一和二按照实施例 1 所述进行。

[0175] 在第三步骤中, 所述层压的带被切成小块。这是通过刀片冲压完成的以得到最高至 $40 \times 40 \text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0176] 在第四步骤中, 通过挤压电解质层 (13) 和两个电极前驱体层 (14, 15) 使层压结构具有蛋盘状图案成型结构, 如图 4 所示。

[0177] 第五步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后, 将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1200°C , 并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0178] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透, 并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0179] 在第七步骤中, 阳极被浸泡。将阴极浸渍侧用橡胶密封剂掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行七次渗透, 并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 50vol% 的 Ni 和 50vol% 的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0180] 所得到的电池已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0181] 实施例 10:

[0182] - SOC 的制备

[0183] 第一步骤包括带状流延两个层(层 1- 电极前驱体层, 以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后, 使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延, 且随后干燥该流延带。

[0184] 层 1 : 悬浮液包含预烧过的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ 和 10vol% 的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约 20 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%, 且孔径为约 2 μm 。

[0185] 层 2 : 悬浮液基于 YSZ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约 75 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0186] 步骤二至四按照实施例 1 所述进行。

[0187] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.8}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (CGO10) (体积比 2 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透, 并进行中间加热步骤。

[0188] 在第六步骤中, 阳极被浸泡。将阴极浸渍侧通过橡胶密封剂掩蔽。将 NiO 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透, 并在各次渗透之间进行中间干燥。NiO : CGO 的体积比为 1 : 2。

[0189] 所得到的膜的厚度为约 100 μm , 且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0190] 实施例 11

[0191] -SOC 的制备

[0192] 第一步骤包括共流延 (co-casting) 三层结构(层 1 和 3- 电极前驱体层, 以及层 2- 电解质层), 在各层的带状流延以后进行中间干燥。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后, 如下所述使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延, 且随后干燥该流延带。

[0193] 悬浮液 1, 层 1 和 3 : 悬浮液包含预烧过的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ 和 10vol% 的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约 40 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%, 且孔径为约 2 μm 。

[0194] 悬浮液 2, 层 2 : 悬浮液基于掺杂氧化锆。该薄片烧结后的厚度为约 100 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0195] 层 1 被带状流延到聚合物薄片上。干燥以后, 层 2 被直接带状流延到层 1 上, 且在随后的干燥以后, 层 3 (悬浮液 1) 被直接带状流延到包含层 1 和层 2 的两层结构上。

[0196] 在第二步骤中, 所述共流延的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 200 ~ 500 cm^2 范围内的烧结面积。

[0197] 第三步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 50 $^{\circ}\text{C}$ /h 的升温速率加热到约 500 $^{\circ}\text{C}$ 。在浸泡 2 小时以后, 将炉子以 100 $^{\circ}\text{C}$ /h 的升温速率加热到约 1150 $^{\circ}\text{C}$, 并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0198] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.8}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (CGO10) (体积比 2 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透, 并进行中间加热步骤。

[0199] 在第六步骤中, 阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真

空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为50vol%的Ni和50vol%的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO还原以后)。

[0200] 所得到的膜的厚度为约180 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0201] 实施例 12

[0202] -SOC 的制备

[0203] 第一步骤包括共流延 (co-casting) 三层结构 (层 1 和 3- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层) 而不进行中间干燥。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,如下所述使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0204] 悬浮液 1,层 1 和 3:悬浮液包含预烧过的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ 和10vol%的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约50 μm 。该层烧结后的孔隙率为约50%,且孔径为约2 μm 。

[0205] 悬浮液 2,层 2:悬浮液基于掺杂氧化锆。该薄片烧结后的厚度为约200 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的96%。

[0206] 三刮刀装置在聚合物膜上串联放置,且将这三层直接带状流延到彼此上。层 1 (悬浮液 1)- 层 2 (悬浮液 2) 和层 3 (悬浮液 1)。

[0207] 在第二步骤中,所述共流延的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在200 ~ 500 cm^2 范围内的烧结面积。

[0208] 第三步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约500 $^{\circ}\text{C}$ 。在浸泡2小时以后,将炉子以100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约1150 $^{\circ}\text{C}$,并在冷却至室温前保持5小时。

[0209] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.8}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (CGO10) (体积比2 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透,并进行中间加热步骤。

[0210] 在第六步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将Ni、Ce和Gd的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为50vol%的Ni和50vol%的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO还原以后)。

[0211] 所得到的膜的厚度为约300 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0212] 实施例 13 :

[0213] -SOC 的制备

[0214] 第一步骤包括带状流延两个层 (层 1- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0215] 层 1 :悬浮液包含与10vol%的石墨成孔剂混合的 $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{2.8}$ 粉末。坯体厚度为

约 40 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%，且平均孔径约 2 ~ 3 μm 。

[0216] 层 2：悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$ 粉末。电解质层烧结后的厚度为约 25 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0217] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构，如图 1 所示，该层压结构包括夹在两个电极前驱体层 (2, 3) 之间的电解质层 (1)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行，并一次成型。如图 1 所示，所得到的结构是对称的。

[0218] 在第三步骤中，所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0219] 第四步骤为层压材料的烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500 $^{\circ}\text{C}$ 。在浸泡 2 小时以后，将炉子以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1200 $^{\circ}\text{C}$ ，并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0220] 在第五步骤中，阴极被浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行六次渗透，并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为： $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0221] 在第六步骤中，阳极被浸泡。浸渍阴极侧在浸泡阳极之前被掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透，并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 40vol% 的 Ni 和 60vol% 的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0222] 如此形成的电池的厚度为约 100 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0223] 实施例 14：

[0224] -SOC 的制备

[0225] 除了在步骤五中阴极被浸泡以外，按上述实施例 13 所述制备电池。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 和 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (CGO10) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透，并进行中间加热步骤。

[0226] 所得到的电池的厚度为约 100 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0227] 实施例 15：

[0228] -SOC 的制备

[0229] 步骤一到四按照实施例 13 所述进行制备。

[0230] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用聚合物密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.8}$ 和 (CGO10) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透，并在各次渗透之间进行中间干燥。

[0231] 如实施例 13 所述完成该电池。所得到的电池的厚度为约 100 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0232] 实施例 16：

[0233] -SOC 的制备

[0234] 第一步骤包括带状流延两个层 (层 1- 电极前驱体层，以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁

醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0235] 层 1:悬浮液基于 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.5}$ 粉末,并使用木炭作为成孔剂。坯体厚度为约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率为约 50%,且平均孔径在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

[0236] 层 2:悬浮液基于 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.5}$ 粉末。薄片的坯体厚度为约 $12\text{ }\mu\text{m}$ 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0237] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构,如图 1 所示,该层压结构包括夹在两个电极前驱体层 (2,3) 之间的电解质层 (1)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行,并一次成型。

[0238] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12\times 12\sim 30\times 30\text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0239] 第四步骤,层压材料被烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后,将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1200°C ,并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0240] 第五步骤为阴极防渗透层的浸泡。烧结后,将钆掺杂的氧化铈 ($Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.5}$) (防渗透材料) 的硝酸盐溶液浸入至阴极前驱体层中两次。浸泡后,将样品在 400°C 下热处理 1 小时。

[0241] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr 和 Co 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行六次渗透,并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}CoO_{3.5}$ 。

[0242] 在第七步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。得到的浸渍阳极部分的组成为 40vol% 的 Ni 和 60vol% 的 $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2.5}$ (NiO 还原以后)。

[0243] 如此形成的电池的厚度为约 $100\text{ }\mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0244] 实施例 17:

[0245] -SOC 的制备

[0246] 第一步骤包括带状流延两个层 (层 1- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0247] 层 1:悬浮液包含与 10vol% 的 PMMA 填料混合的 $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2.5}$ 粉末。烧结后的厚度为约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率为约 60%,且平均孔径在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

[0248] 层 2:悬浮液基于 $Zr_{0.80}Y_{0.20}O_{2.5}$ 粉末。电解质层烧结后的厚度为约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0249] 如实施例 15 所述完成该电池。如此形成的电池的厚度为约 $200\text{ }\mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0250] 实施例 18:

[0251] - 具有多层电极的 SOC 的制备

[0252] 第一步骤包括带状流延三个层;两个含有氧化锆的电极前驱体层(层1和2)和一个电解质层(层3)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和EtOH+MEK一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。所述层的相对热膨胀系数(TEC)为 $TEC_{层3} < TEC_{层1} \leq TEC_{层2}$ 。

[0253] 层1:悬浮液包含 $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_2$ 。15vol%的石墨被用作成孔剂。烧结后的厚度为约30 μm 。该层烧结后的孔隙率为约50%,且孔径在2~5 μm 之间。

[0254] 层2:悬浮液基于 $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$ 。10vol%的石墨被用作成孔剂。该薄片烧结后的厚度为约25 μm 。该层烧结后的孔隙率为约50%,且孔径在1~3 μm 之间。

[0255] 层3:悬浮液基于 $Zr_{0.80}Y_{0.20}O_2$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约50 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的96%。

[0256] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构,该层压结构包括按照层1-层2-层3-层2-层1的顺序夹在每侧的两个电极前驱体层之间的电解质层。这种层结构对应于图2所示的层4~8。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行,并一次成型。

[0257] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这是通过样品的刀片冲压完成,面积为约600cm²。

[0258] 如实施例13所述完成该电池。所得到的电池的厚度为约160 μm ,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0259] 实施例19:

[0260] - 具有多层电解质的薄层 SOC 的制备

[0261] 第一步骤包括带状流延三个层;一个含有氧化锆的电极前驱体层(层1)和两个电解质层(层2和3)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和EtOH+MEK一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。所述层的相对热膨胀系数(TEC)为 $TEC_{层3} < TEC_{层1} \leq TEC_{层2}$ 。

[0262] 层1:电极前驱体层。悬浮液基于 $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_2$ 。10vol%的石墨被用作成孔剂。该薄片烧结后的厚度为约50 μm 。该层烧结后的孔隙率为约50%,且孔径在1~3 μm 之间。

[0263] 层2:电解质层。悬浮液基于 $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$ 。该薄片烧结后的厚度为约10 μm 。该层烧结后的孔隙率为约96%。

[0264] 层3:电解质层。悬浮液基于 $Zr_{0.80}Y_{0.20}O_2$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约5 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的96%。

[0265] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构,该层压结构包括按照层1-层2-层3-层2-层1的顺序夹在每侧的电极前驱体层之间的电解质层。所述层压是在120℃下通过温压进行的。

[0266] 在第三步骤中,所述层压的带被切成小方块。这是通过样品的刀片冲压完成,面积为约600cm²。

[0267] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约50℃/h的升温速率加热到约500℃。在浸泡2小时以后,将炉子以100℃/h的升温速率加热到约1200℃,并在冷却

至室温前保持 5 小时。

[0268] 第五步骤为阴极在电解质层（层 3）的一侧的浸泡。将烧结后的电池在一侧掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透，并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为： $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0269] 在第六步骤中，阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行五次渗透，并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 40vol% 的 Ni 和 60vol% 的 $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0270] 如此形成的电池的厚度为约 125 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0271] 实施例 20：

[0272] - 具有多层电解质的 SOC 的制备

[0273] 第一步骤包括带状流延两个层（层 1- 电极前驱体层，以及层 2- 电解质层）。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后，使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延，且随后干燥该流延带。

[0274] 层 1：悬浮液包含 $\text{Zr}_{0.76}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.03}\text{O}_{2.8}$ 。烧结后的厚度为约 30 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 30%，且孔径在 1 ~ 2 μm 之间。

[0275] 层 2：悬浮液基于 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约 15 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0276] 第二步骤包括将上述薄片层压成层压结构，如图 3 所示，该层压结构包括夹在两个电极前驱体层 (11, 12) 之间的两个电解质层 (9, 10)。所述层压在双辊装置中通过使用热辊进行，并一次成型。

[0277] 在第三步骤中，所述层压的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0278] 第四步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 50°C /h 的升温速率加热到约 500°C。在浸泡 2 小时以后，将炉子以 100°C /h 的升温速率加热到约 1200°C，并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0279] 第五步骤为阴极防渗透层的浸泡。烧结后，将钆掺杂的氧化铈 $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$ （防渗透材料）的硝酸盐溶液浸入至阴极前驱体层中两次。浸泡后，将样品在 400°C 下热处理 1 小时。

[0280] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行五次渗透，并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为： $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0281] 在第七步骤中，阳极被浸泡。将阴极浸渍侧用橡胶密封剂掩蔽。将 Cu、Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透，并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 4vol% 的 Cu，38vol% 的 Ni 和 58vol% 的 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0282] 所得到的电池的厚度为约 90 μm ，且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需

要进行热处理。

[0283] 实施例 21 :

[0284] - 具有图案成型结构的 SOC 的制备

[0285] 步骤一和二按照实施例 13 所述进行。

[0286] 在第三步骤中,层压的带被切成小块。这是通过刀片冲压完成的以得到在最高至 $40 \times 40 \text{ cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0287] 在第四步骤中,通过挤压电解质层 (13) 和两个电极前驱体层 (14,15) 使层压结构具有蛋盘状图案成型结构,如图 4 所示。

[0288] 第五步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后,将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1200°C ,并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0289] 第六步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行六次渗透,并进行中间加热步骤以使硝酸盐分解。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

[0290] 在第七步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧用橡胶密封剂掩蔽。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液渗入到多孔结构中。进行七次渗透,并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 50vol% 的 Ni 和 50vol% 的 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0291] 所得到的电池已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0292] 实施例 22 :

[0293] -SOC 的制备

[0294] 第一步骤包括带状流延两个层(层 1- 电极前驱体层,以及层 2- 电解质层)。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后,使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延,且随后干燥该流延带。

[0295] 层 1 :悬浮液包含预烧过的 YSZ 和 10vol% 的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约 $20 \mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率为约 50%,且孔径为约 $2 \mu\text{m}$ 。

[0296] 层 2 :悬浮液基于 YSZ 粉末。该薄片烧结后的厚度为约 $75 \mu\text{m}$ 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0297] 步骤二至四按照实施例 13 所述进行。

[0298] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.8}$ 和 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$ (体积比 2 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透,并进行中间加热步骤。

[0299] 在第六步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧用橡胶密封剂掩蔽。将 NiO 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透,并在各次渗透之间进行中间干燥。NiO : CGO 的体积比为 1 : 2。

[0300] 所得到的膜的厚度为约 $100 \mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0301] 实施例 23

[0302] -SOC 的制备

[0303] 第一步骤包括共流延 (co-casting) 三层结构 (层 1 和 3- 电极前驱体层, 以及层 2- 电解质层), 在各层的带状流延以后进行中间干燥。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后, 如下所述使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延, 且随后干燥该流延带。

[0304] 悬浮液 1, 层 1 和 3: 悬浮液包含预烧过的 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.8}$ 和 10vol% 的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约 40 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%, 且孔径为约 2 μm 。

[0305] 悬浮液 2, 层 2: 悬浮液基于掺杂氧化锆。该薄片烧结后的厚度为约 100 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0306] 层 1 被带状流延到聚合物薄片上。干燥以后, 层 2 被直接带状流延到层 1 上, 且在随后的干燥以后, 层 3 (悬浮液 1) 被直接带状流延到包含层 1 和层 2 的两层结构上。

[0307] 在第二步骤中, 所述共流延的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 200 ~ 500 cm^2 范围内的烧结面积。

[0308] 第三步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 50°C/h 的升温速率加热到约 500°C。在浸泡 2 小时以后, 将炉子以 100°C/h 的升温速率加热到约 1150°C, 并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0309] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(La_{0.75}Sr_{0.25})Mn_{1.05}O_{3.8}$ 和 $Zr_{0.78}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.8}$ (体积比 3 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透, 并进行中间加热步骤。

[0310] 在第六步骤中, 阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 Ni、Zr 和 Y 的硝酸盐溶液真空渗入到多孔结构中。进行五次渗透, 并在各次渗透之间进行中间加热步骤以使浸入的硝酸盐分解。所得到的浸渍阳极部分的组成为 50vol% 的 Ni 和 50vol% 的 $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2.8}$ (NiO 还原以后)。

[0311] 所得到的膜的厚度为约 180 μm , 且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

[0312] 实施例 24

[0313] -SOC 的制备

[0314] 第一步骤包括共流延 (co-casting) 三层结构 (层 1 和 3- 电极前驱体层, 以及层 2- 电解质层) 而不进行中间干燥。用于带状流延的悬浮液是通过将粉末与作为添加剂的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 EtOH+MEK 一起进行球磨研磨而制备的。在控制颗粒大小以后, 如下所述使用双刮刀装置将悬浮液进行带状流延, 且随后干燥该流延带。

[0315] 悬浮液 1, 层 1 和 3: 悬浮液包含预烧过的 $Zr_{0.80}Y_{0.20}O_{2.8}$ 和 10vol% 的木炭作为成孔剂。烧结后的厚度为约 50 μm 。该层烧结后的孔隙率为约 50%, 且孔径为约 2 μm 。

[0316] 悬浮液 2, 层 2: 悬浮液基于 $Zr_{0.80}Y_{0.20}O_{2.8}$ 。该薄片烧结后的厚度为约 200 μm 。该层的烧结密度大于理论密度的 96%。

[0317] 将三刮刀装置在聚合物膜上串联放置, 且将这三层直接带状流延到彼此上。层 1 (悬浮液 1)- 层 2 (悬浮液 2) 和层 3 (悬浮液 1)。

[0318] 在第二步骤中,所述共流延的带被切成小方块。这是通过刀片冲压完成的以得到在 $200 \sim 500\text{cm}^2$ 范围内的烧结面积。

[0319] 第三步骤包括烧结。将层压材料在流动空气气氛中以约 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 500°C 。在浸泡 2 小时以后,将炉子以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热到约 1150°C ,并在冷却至室温前保持 5 小时。

[0320] 第五步骤为阴极的浸泡。将烧结后的电池在一侧用橡胶密封剂掩蔽。将 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Mn}_{1.05}\text{O}_{3.5}$ 和 $\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2.5}$ (体积比 2 : 1) 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透,并进行中间加热步骤。

[0321] 在第六步骤中,阳极被浸泡。将阴极浸渍侧掩蔽。将 NiO 和 $\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2.5}$ 的胶态悬浮液真空渗入到多孔结构中。进行四次渗透,并在各次渗透之间进行中间干燥。所得到的浸渍阳极部分的组成为 50vol% 的 Ni 和 50vol% 的 $\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2.5}$ (NiO 还原以后)。

[0322] 所得到的膜的厚度为约 $300\text{ }\mu\text{m}$,且已可用于构筑电池堆。在构筑电池堆之前不需要进行热处理。

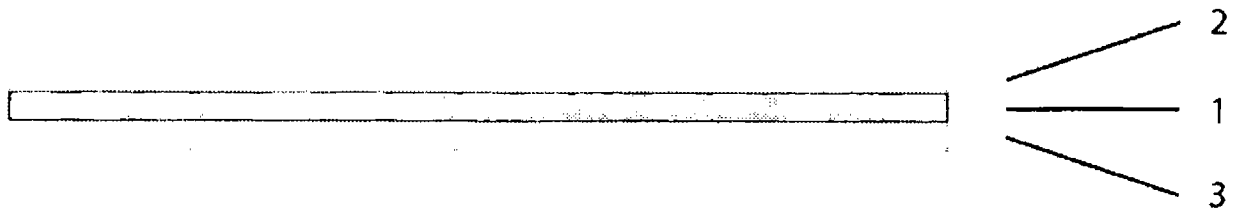


图 1

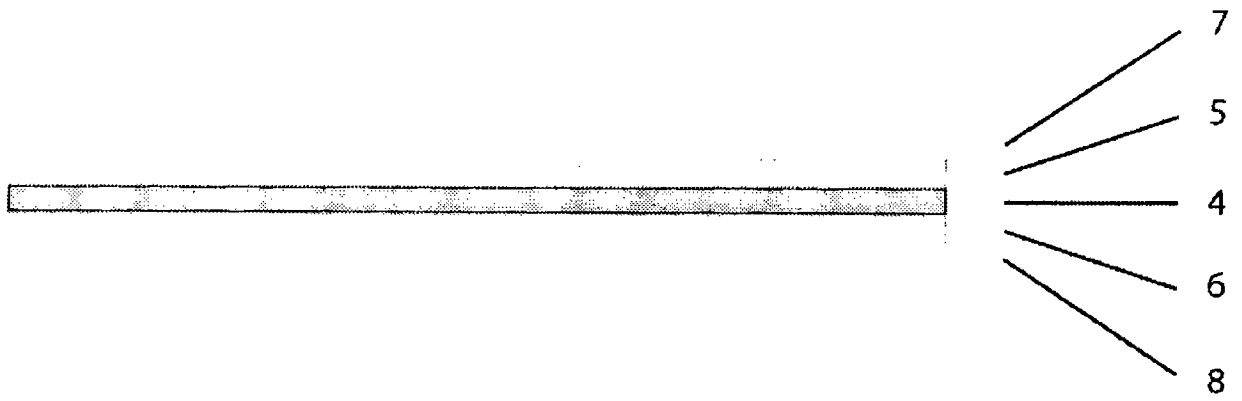


图 2

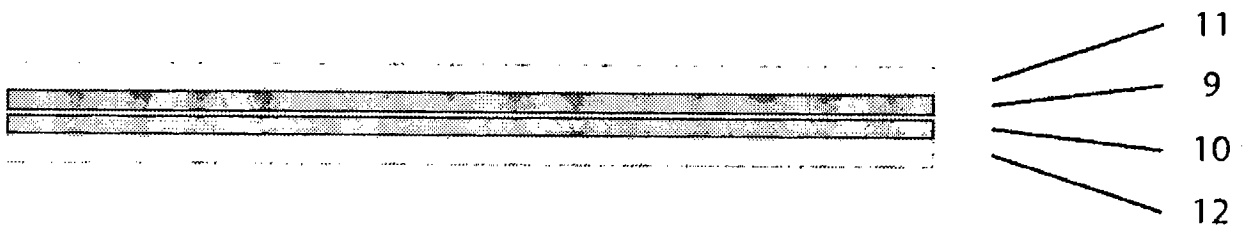


图 3

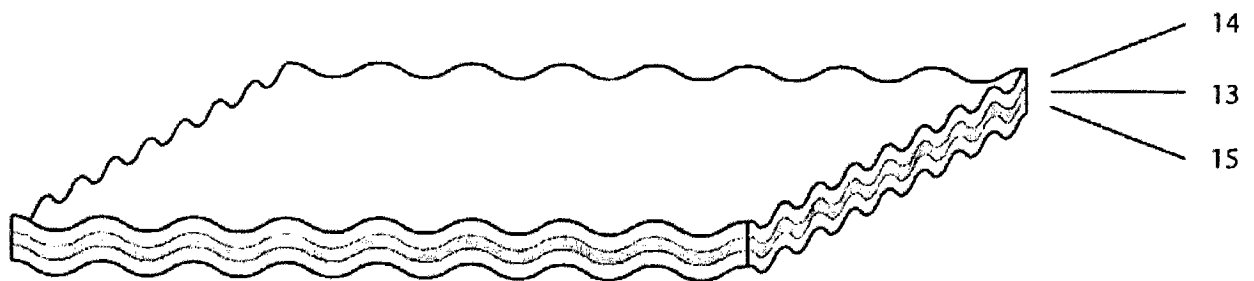


图 4