



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563805 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 200780043660. 6

(22) 申请日 2007. 11. 23

(30) 优先权数据

06024338. 3 2006. 11. 23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 05. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2007/010194 2007. 11. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/061782 EN 2008. 05. 29

(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

瑟伦·林德罗斯

彼得·旺·亨德里克森

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司

公司 11225

代理人 朱梅 黄丽娟

(51) Int. Cl.

H01M 8/12(2006. 01)

H01M 4/86(2006. 01)

B01D 71/02(2006. 01)

C01B 3/50(2006. 01)

C01B 13/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0257718 A1, 2006. 11. 16, 说明书第 0035-0054 段.

W0 2005/122300 A2, 2005. 12. 22, 摘要、说明书第 4 页第 20 行 - 第 8 页第 19 行, 实施例 6, 12, 14-16、附图 1-5.

US 6682842 B1, 2004. 01. 27, 摘要、说明书第 2 栏第 37 行 - 第 6 栏第 59 行、附图 2.

US 6682842 B1, 2004. 01. 27, 摘要、说明书第 2 栏第 37 行 - 第 6 栏第 59 行、附图 2.

CN 1183855 A, 1998. 06. 03, 全文.

审查员 刘永欣

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

薄层固体氧化物电池

(57) 摘要

本发明涉及一种薄层且基本上无支撑的固体氧化物电池及其制备方法, 所述电池至少包括多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层, 其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属, 并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。本发明还涉及一种薄层且基本上无支撑的固体氧化物电池及其制备方法, 所述电池至少包括多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层, 其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料和催化剂材料, 其中所述电解质材料为掺杂氧化锆, 并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。本发明进一步提供了一种薄层分离膜, 该分离膜至少包括多孔阳极层、包含混合导电材料的膜层和多孔阴极层, 其中所述阳极层和阴极层包含该混合导电材料和催化剂材料, 并且其中该薄层分离膜的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

1. 一种无支撑的薄层固体氧化物电池,其至少包括多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属,其中所述电解质材料为掺杂二氧化铈,并且其中该薄层固体氧化物电池的总厚度为  $100\ \mu\text{m}$  以下,以及

所述至少一种金属选自  $\text{FeCrMx}$  合金和  $\text{NiCrMx}$  合金,其中  $\text{Mx}$  选自  $\text{Ti}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$  及其混合物。

2. 权利要求 1 所述的无支撑的薄层固体氧化物电池,其中,所述电解质层为包括至少两层的多层结构。

3. 权利要求 1 或 2 所述的无支撑的薄层固体氧化物电池,其中,所述阳极层和阴极层为各包括至少两层的多层结构。

4. 权利要求 3 所述的无支撑的薄层固体氧化物电池,其中,所述阴极和阳极的至少两层具有不同的热膨胀系数,并且其中直接与电解质层相接触的各层在浸渍之前具有大于电解质层的热膨胀系数的相同热膨胀系数,并且具有大于各个电极第二层的热膨胀系数的热膨胀系数。

5. 一种制备权利要求 1 所述的无支撑的薄层固体氧化物电池的方法,该方法包括如下步骤:

提供第一电极层;

在所述第一电极层的上面涂覆电解质层;

在所述电解质层的上面涂覆第二电极层;

烧结所得结构;和

用催化剂材料或其前体浸渍该第一和第二电极层。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中,所述第一和第二电极层和所述电解质层用流延法独立地制备,并且其中通过辊压顺序层压这些层来形成固体氧化物燃料电池。

7. 权利要求 5 或 6 所述的方法,其中,在所述电极层的上面涂覆电解质层的步骤和在所述电解质层的上面涂覆所述第二电极层的步骤采用“湿罩干”流延法来完成。

8. 权利要求 5 或 6 所述的方法,其中,在所述电极层的上面涂覆电解质层的步骤和在所述电解质层的上面涂覆所述第二电极层的步骤采用“湿罩湿”流延法来完成。

9. 权利要求 5 所述的方法,其进一步包括如下步骤:在烧结之前使电池结构成形以得到图案化的结构。

10. 权利要求 5 所述的方法,其中,用于浸渍将作为阴极层的第一或第二电极层的催化剂或其前体选自亚锰酸盐、铁酸盐、钴酸盐和镍酸盐或其混合物中。

11. 权利要求 5 所述的方法,其中,用于浸渍将作为阳极层的第一或第二电极层的催化剂或其前体选自如下构成的组中: $\text{Ni}$  或  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ , 和  $\text{Ni}$  或  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$  与掺杂二氧化铈/氧化锆的混合物,或者  $\text{Cu}$  和  $\text{Cu}$  与掺杂氧化锆/二氧化铈的混合物,和  $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ma} = \text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ ,  $\text{Mb} = \text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{U}$ ,  $0 \leq s \leq 0.5$ , 或者  $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M} = \text{T}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{U}$ 。

## 薄层固体氧化物电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种薄层且基本上无支撑的固体氧化物电池 (SOC) 及其制备方法。本发明进一步涉及一种薄层分离膜及其制备方法,所述薄层分离膜可以用作特别用于制备氧气或者合成气的氧气分离膜,或者可以用作用于制备高纯度氢气的氢气分离膜。

### 背景技术

[0002] 固体氧化物电池 (SOC) 一般包括设计用于不同应用的电池,例如固体氧化物燃料电池 (SOFC)、固体氧化物电解池 (SOEC) 或膜。由于它们共同的基本结构,例如,相同的电池可以同时用在 SOFC 应用以及 SOEC 应用中。因为在 SOFC 中是将燃料加入到电池中并将其转化为能量,而在 SOEC 中是施加能量来生产燃料,所以这些电池被称为“可逆的”。

[0003] 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 在本领域中是公知的并且存在各种各样的设计。典型的构造包括夹在两个电极之间的电解质层。在运行中,通常在约 500℃~约 1100℃ 的温度下,一个电极与氧气或者空气相接触,而另一个电极与燃料气体相接触。

[0004] 在现有技术中提出的最普通的制造工艺包括单电池的制造。一般而言,提供一个支撑体,在该支撑体上形成阳极层,随后涂覆电解质层。干燥这样形成的半电池,然后进行烧结,在某些情况下在还原气氛下进行。最后,在其上形成阴极层以得到全电池。或者,电极层中的一个或者电解质层可以用作支撑体层,其具有约 300  $\mu\text{m}$  以上的厚度。

[0005] 这种方法要求相对较厚的支撑体层来给所得到的电池提供机械稳定性,由此增加了单电池的总厚度。进而,为了得到高电压和高功率,将许多电池串联堆叠在一起。但是,各个电池的大厚度会限制电池的性能并且会降低电池组 (cell stack) 的功率/体积或者功率/重量比。另外,大厚度也意味着使用更多的材料并因此增加了该电池组的总成本。

[0006] US-A-2004/00115503 公开了一种电化学器件装置,其包括多孔导电性支撑体层、预制的电化学器件层和在所述支撑体层和所述电化学器件层之间的粘合层。该导电支撑体层的厚度为 50 ~ 750  $\mu\text{m}$ 。

[0007] US-A-2002/0048699 涉及一种 SOFC,其包括:铁素体不锈钢支撑基板,其包括多孔区域和限制该多孔区域的非多孔区域;铁素体不锈钢双极板,其位于基板多孔区域的一个表面下方并且在其多孔区域周围密封地连接到基板的非多孔区域;第一电极层,其位于基板多孔区域的另一表面的上方;电解质层,其位于第一电极层的上方;和第二电极层,其位于电解质层的上方。优选该基板的厚度为 50 ~ 250  $\mu\text{m}$ 。

[0008] US-A-2004/0166380 涉及一种制备用于固体氧化物燃料电池的多孔电极的方法。该电极由电解质材料的粉末形成,并流延 (tape cast) 形成两层坯带 (green tape)。所述层中的一层将为以后的电极层,另一层为电解质层。然后烧结所得到的坯带来形成接近第一层表面的电解质材料的多孔基质和来自第二层的电解质材料的致密层。通过用电子导电材料浸渍该多孔部分来形成最终的电极。

[0009] 美国专利 5,273,837 涉及耐热骤变 (thermal-shock-resistant) 的燃料电池设计,其包括将平面和波纹陶瓷片组合形成凹槽结构,所提供的片为薄层柔性陶瓷。所

述柔性、预烧结的陶瓷片用作电解质或者电解质的基础结构并且制成高强度的自立型片 (free-standing sheet),但是具有不超过约  $45\text{ }\mu\text{m}$  的非常薄的厚度。加上所述电极层,所述基础结构的厚度不超过  $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0010] 但是,考虑到固体氧化物燃料电池作为替代能量转换器不断增加的重要性,需要比迄今为止现有技术中所提供的电池的性能更好的 SOFC。

[0011] 类似于上述固体氧化物燃料电池设计,分离膜包括夹在电极间的薄膜。

[0012] 例如,这种分离膜可以用于制备 CO 和  $\text{H}_2$  混合物的合成气。分别在阴极和阳极提供空气和甲烷,则通过甲烷的部分氧化得到合成气。分离膜还可以用于生产高纯度氢的氢气分离。在这种情况下,该膜材料必须是质子导电的。

[0013] 通常,使用厚度为约  $300\text{ }\mu\text{m}$  以上的支撑体层来支撑该膜并提供所需强度。或者,电极层中的一层可以用作支撑体,具有相应的厚度。例如,因为金属在机械强度上比陶瓷层更坚固,所以已经提出使用金属电极作为电极材料。

[0014] 但是,需要比迄今为止现有技术中所提供的膜的性能更好的薄层和基本上无支撑的陶瓷分离膜。

[0015] WO-A-2006/082057 涉及一种制备可逆固体氧化物燃料电池的方法,其包括如下步骤:1) 提供金属支撑体层;2) 在该金属支撑体层上形成阴极前体层;3) 在该阴极前体层上形成电解质层;4) 烧结所得到的多层结构;5) 浸渍所述阴极前体层以形成阴极层;和6) 在所述电解质层的上面形成阳极层。

[0016] WO-A-2005/122300 涉及一种 SOFC 电池,其包括:金属支撑体,其终止于基本上纯的电子导电氧化物;由掺杂二氧化铈、ScYSZ、Ni-Fe 合金组成的活性阳极层;基于氧离子导体的由共掺杂的氧化锆组成的电解质层;活性阴极层;以及 LSM 和铁素体的混合物层,其作为到单相 LSM 的阴极集电器的过渡层。

[0017] US-A-2006/025718 公开了一种燃料电池电极材料,其包括一种金属陶瓷,该金属陶瓷包含由钴和镍组成的金属粒子和由固体氧化物组成的电解质粒子,其中所述金属粒子分别按照 CoO 和 NiO 含有  $20\sim 90\text{mol}\%$  的钴和余量的镍。

[0018] 美国专利 6,017,647 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,其具有与致密电解质膜相接触的多孔复合电极。

[0019] GB-A-1000576 涉及一种用于燃料电池的气体电极,其包括:提供一对表面相对设置的多孔烧结电极材料主体,该电极材料是电化学活性的;气体通道网络,其在所述表面之间设置在所述主体中央;以及多个多孔烧结材料桥,其与所述活性表面整合在一起并且通过所述中央气体通道连接所述活性表面,气体通道具有远大于多孔烧结材料的孔的横截面面积的横截面面积,并且在活性表面之间基本上均匀地分布在整个电极上。

[0020] US-A-5273837 公开了一种耐热骤变的燃料电池设计,其包括将平面和波纹陶瓷片组合形成凹槽结构,所提供的片为薄层柔性陶瓷,并且当用作柔性 (compliant) 电解质基础结构的组分时特别有效,所述电解质基础结构将柔性陶瓷与燃料电池电极和/或与其结合的电流导体结合起来。

## 发明内容

[0021] 考虑到具有相对较厚支撑体层的现有技术的 SOFC 和分离膜的缺陷,本发明的目

的是提供一种薄层、可逆并且基本上无支撑的固体氧化物电池,特别是一种固体氧化物燃料电池,以及其制备方法;并进一步提供了一种薄层且基本上无支撑的分离膜以及其制备方法。

[0022] 所述目的通过一种薄层固体氧化物电池(SOFC/SOEC)实现,该电池至少包括:多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属,并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0023] 所述目的进一步通过一种薄层固体氧化物电池实现,该电池至少包括多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料和催化剂材料,其中所述电解质材料为掺杂二氧化铈,并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0024] 所述目的还通过一种制备上述薄层固体氧化物电池的方法实现,该方法包括如下步骤:

[0025] 提供第一电极层;

[0026] 在所述第一电极层的上面涂覆电解质层;

[0027] 在所述电解质层的上面涂覆第二电极层;

[0028] 烧结所得结构;和

[0029] 用催化剂材料或其前体浸渍第一和第二电极层。

[0030] 所述目的又通过一种薄层分离膜实现,该分离膜至少包括多孔阳极层、包含混合导电材料的膜层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含该混合导电材料和催化剂材料,并且其中该薄层分离膜的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0031] 所述目的最后通过制备上述薄层分离膜的方法实现,该方法包括如下步骤:

[0032] 提供第一电极层;

[0033] 在所述第一电极层的上面涂覆膜层;

[0034] 在所述电解质层的上面涂覆第二电极层;

[0035] 烧结所得结构;和

[0036] 用催化剂材料或其前体浸渍第一和第二电极层。

[0037] 优选的实施方案在所附的权利要求书中阐明。

## 附图说明

[0038] 图 1 图示了根据本发明的一种固体氧化物电池,其包括电解质层 1 及两个电极层 2 和 3;

[0039] 图 2 图示了根据本发明的一种固体氧化物电池,其包括电解质层 4 及电极层 5 ~ 8;

[0040] 图 3 图示了根据本发明的一种固体氧化物电池,其包括两个电解质层 9 和 10 及两个电极层 11 和 12;

[0041] 图 4 图示了根据本发明的一种图案化的固体氧化物电池,其包括电解质层 13 及两个电极层 14 和 15。

## 具体实施方式

[0042] 本发明涉及一种薄层且基本上无支撑的固体氧化物电池,所述电池至少包括多孔

阳极层、电解质层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属,并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0043] 本发明还涉及一种薄层且基本上无支撑的固体氧化物电池,所述电池至少包括多孔阳极层、电解质层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含电解质材料和催化剂材料,其中所述电解质材料为掺杂氧化铈,并且其中该薄层可逆电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0044] 固体氧化物电池优选为固体氧化物燃料电池(SOFC)。还优选的是为固体氧化物电解池(SOEC)的固体氧化物电池。在一个更优选的实施方案中,所述固体氧化物电池为“可逆的”,即,既可以在 SOFC 应用中使用也可以在 SOEC 应用中使用。这样,相同的基本电池设计可以用于广谱应用。

[0045] 此外,本发明的 SOC 和膜是基本上“无支撑的”。不需要额外的支撑体层,而且可以有效地避免与额外的支撑体层相关的上述缺陷。而且,有利的是,因为没有电极层用作支撑体层,即,为了作为支撑体而必须具有增加的层厚度,所以在很大程度上降低了 SOC 或膜的总厚度。与同样省略了额外的支撑体层,但是作为代替,仍需要一个电极层具有增加的厚度来支撑该电池的现有设计相比,这是一个显著的差别。对于本发明,通过三明治型三层(或者多层)结构实现了足够的强度,所述三层(或者多层)结构包括电解质层和在由相同材料构成的两个电极中的骨架结构。

[0046] 可以将电池组合形成电池组来增加总输出。这样,本发明还涉及串联连接的由多个电池形成的这种电池组。

[0047] 在一个优选的实施方案中, SOC 的电解质层的厚度为约 2 ~ 约 20  $\mu\text{m}$ ,更优选为约 6 ~ 约 18  $\mu\text{m}$ 。

[0048] 此外,阴极层和 / 或阳极层的厚度优选为约 65  $\mu\text{m}$  以下,更优选为约 45  $\mu\text{m}$  以下,且甚至更优选为约 40  $\mu\text{m}$  以下。

[0049] 薄层固体氧化物电池的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下,优选为 120  $\mu\text{m}$  以下,且更优选为 100  $\mu\text{m}$  以下。最优选的是,总厚度为 100  $\mu\text{m}$  以下。

[0050] 两个电极前体层都是多孔的且具有相同的组成。通过用适当的材料浸渍这两个多孔电极前体层获得了催化活性(且在某些情况下,增加的导电性)。在浸渍之前,电池是对称的。这确保在使用中在温度循环过程中施加在电解质层上的机械力是对称的。此外,因为电极层的热膨胀大于夹在它们中间的电解质层的热膨胀,所述在电池的冷却过程中,电解质层处于受压状态下。这两个特点有利地导致提高了电池的机械强度。

[0051] 从图 1 中可以看出,电极层可以形成为单层 2 和 3。但是,从图 2 中可以看出,电极层也可以形成为在各个面上包括相同数目层的多层结构。如图 2 所示,各个电极层都包括两层,5、7 和 6、8。当然,如果需要的话,各个电极都可以具有两个以上的层。

[0052] 在一个实施方案中,阳极层和阴极层都包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属。所述至少一种金属优选选自 Ni、FeCrMx 合金和 NiCrMx 合金中,其中 Mx 选自 Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Zr、Al 及其混合物中。更优选的是,所述至少一种金属是 FeCrMx 合金。

[0053] 因此,最终得到的电极结构包括三种独立的渗透相,即,电解质材料、金属和孔隙率。

[0054] 此外,所述电解质材料优选选自掺杂氧化锆、掺杂二氧化铈、镓酸盐和质子导电电解质中。

[0055] 电极功能所需的催化剂粒子也可以优选在化学反应中形成,所述化学反应发生在使用过程中或者在控制气氛下的特定加热循环过程中,发生在通过浸渍加入的前体和从在骨架结构中的金属相或电解质材料中溶出的成分之间。在一个优选的实施方案中,Mn、Ni或Co是从金属中提供给催化剂粒子。

[0056] 电极层包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属,这是有利的。这样,含有所述电解质材料的电极层提供离子导电性,且同时提供对电解质层的良好结合。另一方面,金属提供电子导电性并增加电极层的热膨胀系数。此外,因为金属是烧结电解质层的一部分,所以不需要在最终的电池中渗透催化剂材料。

[0057] 而且,有利的是,因为金属给电极层提供了渗透电子导电性,所以在浸渍步骤过程中可以将催化剂材料形成为非常细小的粒子。这样,可以有效的减少或者避免催化剂粒子不利的粗糙化。另外,需要更少量的催化剂,进一步降低了制备成本。

[0058] 在另一个实施方案中,薄层固体氧化物电池的电解质材料特别包含掺杂二氧化铈。在这种情况下,阳极层和阴极层不必一定要包含至少一种金属。当然,根据应用目的,如果需要的话,可以加入金属。

[0059] 上述优选的实施方案当然也适用于包含掺杂二氧化铈作为电解质材料的具体实施方案,但是阳极层和阴极层不必一定要包含至少一种金属。

[0060] 上述薄层固体氧化物电池,特别是薄层可逆固体氧化物燃料电池,可以通过包括如下步骤的方法制备:

[0061] 提供第一电极层;

[0062] 在所述第一电极层的上面涂覆电解质层;

[0063] 在所述电解质层的上面涂覆第二电极层;

[0064] 烧结所得结构;和

[0065] 用催化剂材料或其前体浸渍第一和第二电极层。

[0066] 优选,所述第一和第二电极层和所述电解质层用例如流延法独立地制备且顺序层压,即,通过辊压来形成所述薄层固体氧化物燃料电池。

[0067] 同样优选的是,流延电极层和电解质层的步骤是通过将各个层直接共流延在彼此上面进行的。这可以通过包括“湿罩干(wet on dry)”流延和“湿罩湿(wet on wet)”流延的流延法完成。进一步优选的是,使用湿罩湿流延法。

[0068] 这确保了两层彼此的完美结合。另外,在湿罩湿流延过程中可以忽略干燥步骤,由此使得该方法更省时,且因此更具成本效率。共流延有利地导致生产成本的大大降低。

[0069] 在另一个优选的实施方案中,薄层可逆固体氧化物燃料电池的电解质层为包括至少两层的多层结构,如图3中的层9和10所示。所述多层结构的总厚度仍然是如上所述的约2~约20  $\mu\text{m}$ ,更优选为约6~约18  $\mu\text{m}$ 。这样,例如该电解质层可以由各自厚度为约5  $\mu\text{m}$ 的两个层形成。

[0070] 在进一步的优选实施方案中,如图2中的电极层5、7和6、8所示,电极层也可以是各包括至少两层的多层结构,该多层结构分别具有约65  $\mu\text{m}$ 以下,更优选约40  $\mu\text{m}$ 以下的相同的总厚度。更优选的是,所述至少两层具有不同热膨胀系数(TEC)的多层结构。例如,这

可以通过在各层中的不同金属含量来实现。

[0071] 优选,外电极层 7、8 的 TEC 小于与电解质层 4 相接触的电极层 5、6 的 TEC。电解质层 4 具有最低的 TEC。

[0072] 在一个更优选的实施方案中,如图 2 所示,阴极层和阳极层各包括两个不同的层,其中直接与电解质层相接触的各层的热膨胀系数相同,其值大于电解质层的热膨胀系数,而且大于电极的各个第二层的热膨胀系数。此外,各个第二层的热膨胀系数也是相同的。

[0073] 当阴极层和阳极层各包括两个以上的层时,各个另外的层具有小于在接近于电解质层的面上的一个层的热膨胀系数,同时保持整体对称的电池结构。

[0074] 因为如上所述,最终电池结构为对称结构,且电解质层被夹在至少两个电极层之间,所以在冷却过程中具有比与电解质层相接触的两层小的 TEC 的各层将会处于受压状态下。这是因为与内层相比,在电解质的各个面上的最外层具有较小的热膨胀系数。因此,电池有利地显示出提高的稳定性,导致更长的电池寿命。

[0075] 在另一个优选的实施方案中,在烧结之前使所制备的电池结构成形以得到图案化的结构。图案化的结构包括带状结构或蛋盘结构,如图 4 所示。在随后的使用过程中,该图案可以有利地作为电池中的气体通道。所述图案有助于电池的整体劲度和处理强度。电池的压型进一步增加了电池组的功率/体积性能,这在某些应用中是非常有利的。

[0076] 此外,在这种情况下,分隔串联堆叠的各个电池的各个互连线路可以为平面薄片并且不必具有包括上述气体通道的结构。这降低了互联线路的成本并且使该整个制备方法更具成本效率。

[0077] 在本发明方法中,或者可以使用共流延和层压这些层的组合。例如,当使用上述多层电极时,可以共流延各个电极多层结构,然后层压成电解质层,这是优选的。当然,可能存在层压和共流延各个层的其它组合。例如,当使用多层电解质时,可以共流延该电解质层,然后层压成电极层。

[0078] 在多层结构的烧结步骤以后,用催化剂或其前体浸渍电极层。这可以通过如下步骤完成:掩蔽第一电极层,浸渍未掩蔽的第二电极层,随后去除第一电极层的掩蔽和掩蔽第二电极层(此刻为浸渍过的电极层),然后浸渍第二电极层,并最终去除第一电极层掩蔽。

[0079] 有利的是,因为金属提供了电子导电性,所以在浸渍步骤过程中可以将催化剂材料形成为非常细小的粒子。这样,可以有效的减少或者避免催化剂粒子不利的粗糙化,否则这会在烧结电池时发生。另外,需要更少量的催化剂,进一步降低了电池的制备成本。

[0080] 同样,对电流收集材料需要进行更少的浸渍,也有助于提高整体的性能。

[0081] 优选,用于浸渍将作为阴极层的第一或第二电极层的催化剂或其前体选自亚锰酸盐、铁酸盐、钴酸盐(cobaltite)和镍酸盐或其混合物中。实例包括锰酸镧锆、镧锆铁钴氧化物、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Y},\text{Ca})\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 或其混合物,其中 Ln = 镧系元素。

[0082] 在上述分子式中,x 优选为约 0 ~ 1,更优选为约 0.1 ~ 0.5,且最优选为 0.2 ~ 0.3。y 优选为约 0 ~ 1,更优选为约 0.1 ~ 0.5,且最优选为 0.2 ~ 0.3。

[0083] 在上述催化剂中也可以浸渍例如掺杂氧化锆或掺杂二氧化铈的电解质材料。



[0084] 优选,用于浸渍将用作阴极层的第一或第二电极层的催化剂或其前体选自 Ni、 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ 合金、以及 Ni 与掺杂二氧化铈 / 氧化锆的混合物,或者 Cu 和 Cu 与掺杂氧化锆 / 二氧化铈的混合物中。或者,可以使用  $\text{Ma}_s\text{Ti}_{1-x}\text{Mb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ma} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ;  $\text{Mb} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$ ;  $0 \leq s \leq 0.5$ ; 或者  $\text{LnCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{M} = \text{T}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}, \text{U}$ 。x 优选为约 0 ~ 1, 更优选为约 0.1 ~ 0.5, 且最优选为 0.2 ~ 0.3。y 优选为约 0 ~ 1, 更优选为约 0.1 ~ 0.5, 且最优选为 0.2 ~ 0.3。

[0085] 在进行浸渍之前的烧结步骤的温度优选为约 900℃ ~ 约 1500℃, 更优选为约 1000℃ ~ 约 1400℃。

[0086] 如果需要的话,可以向层组合物中加入本领域技术人员公知的添加剂,例如成孔剂、烧结添加剂、溶剂等。

[0087] 本发明还涉及一种薄层且基本上无支撑的分离膜,其至少包括多孔阳极层、包含混合导电材料的膜层和多孔阴极层,其中所述阳极层和阴极层包含该混合导电材料和催化剂材料,并且其中该薄层分离膜的总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。

[0088] 当将这种薄层分离膜设计为氧离子导体时,该膜可以用作氧气分离膜,特别是用于生产氧气或合成气。或者,当该膜是基于质子导电材料时,其可以用作氢气分离膜,特别是用于制备例如用于贮存或者用在低温燃料电池中的高纯度氢气。

[0089] 在一个优选的实施方案中,阳极层和阴极层包含至少一种金属。所述至少一种金属与上面详细描述的进行 SOC 的至少一种金属相同。

[0090] 在另一个优选的实施方案中,混合导电材料优选选自掺杂二氧化铈、镓酸盐和质子导电电解质。更优选的是,电解质为掺杂的二氧化铈。优选用于掺杂二氧化铈的掺杂剂为 Sm 或 Gd。

[0091] 使用含有掺杂二氧化铈作为膜层和电极层的混合导电材料的一个优点是,由于增加了二氧化铈的电子导电性,所述结构可以在约 550℃ ~ 约 1000℃ 的温度下用作高温氧气分离膜。但是,当温度低于约 550℃ 时,二氧化铈主要表现出离子导电性,因此所述组分可以改为在所述温度下用作可逆 SOFC。

[0092] 在另一个优选的实施方案中,膜层包含掺杂的二氧化铈作为混合导电材料。在一个更优选的实施方案中,当膜层包含掺杂二氧化铈时,阳极层和阴极层包含至少一种金属。

[0093] 所有用于电解质层、电极层及其材料的上述优选实施方案也都适用于所述分离膜的膜层、电极层及其材料。

[0094] 所述薄层分离膜用包括如下步骤的方法制备:

[0095] 提供第一电极层;

[0096] 在所述第一电极层的上面涂覆膜层(混合导电材料的不透气层);

[0097] 在所述膜层的上面涂覆第二电极层;

[0098] 烧结所得结构;和

[0099] 用催化剂材料或其前体浸渍该第一和第二电极层。

[0100] 所有用于制备 SOFC 及其材料的方法的上述优选实施方案也都适用于制备所述薄层分离膜的方法。

[0101] 下面,将参照实施例进一步解释本发明。但是,本发明并不受其限制。

[0102] 实施例

[0103] 实施例 1 :薄层固体氧化物电池的制备

[0104] 第 1 步包括两个层 (层 1- 电极前体层, 和层 2- 电解质层) 的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后, 使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0105] 层 1 :悬浮液包含 SYSZ (氧化钇和氧化钪掺杂的稳定氧化锆) 和 FeCr 粉末, 体积比为 1 : 1。坯带厚度约为 40  $\mu\text{m}$ 。该层烧结后的空隙率约为 50%。

[0106] 层 2 :悬浮液基于 SYSZ 粉末和作为烧结添加剂的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。该薄层的坯带厚度约为 15  $\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0107] 第 2 步包括将上述薄层层压成如图 1 中所示的包括夹在两个电极前体层 (2, 3) 之间的电解质层 (1) 的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0108] 在第 3 步中, 将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成, 使得烧结后的面积在  $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$  的范围内。

[0109] 第 4 步包括烧结。在流动空气条件下, 将层压片以约 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约 500 $^{\circ}\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后, 将加热炉抽真空并通入氢气。在均热处理 3 小时后, 以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约 1200 $^{\circ}\text{C}$ , 并保持 5 小时, 然后冷却至室温。

[0110] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面封闭。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透, 同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0111] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面封闭。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透, 同时各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为: 40 体积% 的 Ni 和 60 体积% 的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  (在 NiO 还原后)。

[0112] 这样形成的电池具有约 90  $\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0113] 实施例 2 :薄层固体氧化物电池的制备

[0114] 除了在步骤 5 中浸渍阴极以外, 如上面实施例 1 所述制备电池。将烧结后的电池的一面封闭。将  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  和  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透, 同时进行中间的加热步骤。

[0115] 所得到的电池具有约 95  $\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0116] 实施例 3 :薄层固体氧化物电池的制备

[0117] 对步骤 1 ~ 4 进行如实施例 1 中的所述制备。第 5 步是阴极的浸渍。用聚合物密封剂将烧结后的电池的一面封闭。将  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{MnO}_{3-\delta}$  的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透, 同时各个渗透步骤之间进行中间的干燥步骤。

[0118] 如实施例 1 中所述完成该电池。所得到的电池具有约 100  $\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0119] 实施例 4 :薄层固体氧化物电池的制备

[0120] 第 1 步包括两个层 (层 1- 电极前体层, 和层 2- 电解质层) 的流延。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 一起进行球磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0121] 层 1:悬浮液基于带有 FeCr 金属粉末的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ ,使用木炭作为成孔剂。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0122] 层 2:悬浮液基于  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  粉末。该薄层的坯带厚度约为  $12\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0123] 第 2 步包括将上述薄层层压成如图 1 中所示的包括夹在两个电极前体层 (2,3) 之间的电解质层 (1) 的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0124] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在  $12\times 12\sim 30\times 30\text{cm}^2$  的范围内。

[0125] 第 4 步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约  $500^\circ\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后,将加热炉抽真空并通入氢气。在均热处理 3 小时后,以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约  $1200^\circ\text{C}$ ,并保持 5 小时,然后冷却至室温。

[0126] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面封闭。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0127] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面封闭。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透,同时各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为:40 体积%的 Ni 和 60 体积%的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  (在 NiO 还原后)。

[0128] 这样形成的电池具有约  $100\text{ }\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0129] 实施例 5:具有非常薄的电解质层的薄层固体氧化物电池的制备

[0130] 第 1 步包括两个层(层 1- 电极前体层,和层 2- 电解质层)的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0131] 层 1:悬浮液包含 SYSZ 和 FeCr 粉末,体积比为 1 : 1。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0132] 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。该薄层的坯带厚度约为  $5\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0133] 如实施例 1 中所述完成电池。这样形成的电池具有约  $80\text{ }\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0134] 实施例 6:具有多层电极的薄层固体氧化物电池的制备

[0135] 第 1 步包括三个层的流延:两个含有金属的电极前体层(层 1 和 2) 和一个电解质层(层 3)。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。所述层的相对热膨胀系数 (TEC) 为  $\text{TEC}_{\text{层}3} < \text{TEC}$

层<sub>1</sub> < TEC<sub>层2</sub>。

[0136] 层 1:悬浮液包含 SYSZ 和 FeCr 粉末,体积比为 1 : 1。使用 20 体积%的石墨作为成孔剂。坯带厚度约为 30 μm。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0137] 层 2:悬浮液基于 SYSZ 和 FeCr 粉末,体积比为 1 : 1.1。使用 15%的石墨作为成孔剂。该薄层的坯带厚度约为 25 μm。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0138] 层 3:悬浮液基于 SYSZ 粉末。该薄层的坯带厚度约为 10 μm。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0139] 第 2 步包括将上述薄层层压成包括夹在两个电极前体层之间的电解质层在各个面上以层 1-层 2-层 3-层 2-层 1 的顺序的层状结构。这种层状结构对应于如图 2 中所示的层 4 ~ 8。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0140] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲样品完成,样品面积约为 600cm<sup>2</sup>。

[0141] 如实施例 1 中所述完成电池。所得到的电池具有约 120 μm 的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0142] 实施例 7:具有多层电解质的薄层固体氧化物电池的制备

[0143] 第 1 步包括两个层(层 1-电极前体层,和层 2-电解质层)的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0144] 层 1:悬浮液包含 SYSZ 和 FeCr 粉末,体积比为 1 : 1。坯带厚度约为 40 μm。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0145] 层 2:悬浮液基于 SYSZ 粉末。该薄层的坯带厚度约为 3 μm(烧结后的厚度约为 2 μm)。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0146] 第 2 步包括将上述薄层层压成如图 3 中所示的包括夹在两个电极前体层(11,12)之间的两个电解质层(9,10)的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0147] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在 12×12 ~ 30×30cm<sup>2</sup>的范围内。

[0148] 第 4 步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约 50℃/h 的升温速度加热至约 500℃。在均热处理 2 小时后,将加热炉抽真空并通入氢气。在均热处理 3 小时后,以 100℃/h 的升温速度将加热炉加热到约 1200℃,并保持 5 小时,然后冷却至室温。

[0149] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面用橡胶密封剂封闭。将 Gd、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时使用中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:(Gd<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)(Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>)O<sub>3-δ</sub>。

[0150] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面用橡胶密封剂封闭。将 Cu、Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为:4 体积%的 Cu、38 体积%的 Ni 和 58 体积%的 (Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>)O<sub>2-δ</sub>(在 NiO 还原后)。

[0151] 所得到的电池具有约 100 μm 的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要

进行热处理。

[0152] 实施例 8 :具有图案化压型结构的薄层固体氧化物电池的制备

[0153] 如实施例 1 中所述进行步骤 1 和 2。

[0154] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在最高至  $40 \times 40 \text{ cm}^2$  的范围内。

[0155] 在第 4 步中,通过压制赋予层压后的结构以蛋盘状图案化轮廓结构,电解质层 (13) 和两个电极前体层 (14,15),如图 4 中所示。

[0156] 第 5 步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约  $500^\circ\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后,将加热炉抽真空并通入氢气。在均热处理 3 小时后,以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约  $1200^\circ\text{C}$ ,并保持 5 小时,然后冷却至室温。

[0157] 第 6 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面用橡胶密封剂封闭。将 Gd、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0158] 在第 7 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面用橡胶密封剂封闭。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 7 次该渗透,同时各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为: 50 体积%的 Ni 和 50 体积%的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  (在 NiO 还原后)。

[0159] 所得到的电池具有约  $95 \mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0160] 实施例 9 :二氧化铈 - 低温 SOFC、高温氧气分离膜的制备

[0161] 第 1 步包括两个层 (层 1- 电极前体层,和层 2- 电解质层) 的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0162] 层 1 :悬浮液包含预煅烧的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  和作为成孔剂的 10 体积%的木炭。坯带厚度约为  $40 \mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0163] 层 2 :悬浮液基于  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  粉末。该薄层的坯带厚度约为  $12 \mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0164] 如实施例 1 中所述进行步骤 2 ~ 4。

[0165] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面用橡胶密封剂封闭。将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0166] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面用橡胶密封剂封闭。将 NiO 和  $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})(\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_{3-\delta}$  的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透,同时各个渗透步骤之间进行中间的干燥。NiO : SLNT 的体积比为 1 : 10。

[0167] 所得的膜具有约  $100 \mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0168] 实施例 10 :二氧化铈 - 低温 SOFC、高温氧气分离膜的制备

[0169] 除了在层 1 中使用体积比为 1 : 1 的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  和 FeCr 粉末的混合物以外,

如实施例 9 中所述制备膜。

[0170] 实施例 11 : 二氧化铈 - 低温 SOFC、高温氧气分离膜的制备

[0171] 第 1 步包括一个三层结构 ( 层 1 和 3- 电极前体层, 和层 2- 电解质层 ) 的共流延, 同时在每一层流延以后都进行中间的干燥步骤。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后, 使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的流延片。

[0172] 悬浮液 1、层 1 和 3 : 悬浮液包含预煅烧的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  和作为成孔剂的 10 体积% 的木炭。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0173] 悬浮液 2、层 2 : 悬浮液基于  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  粉末, 使用  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为烧结添加剂。该薄层的坯带厚度约为  $12\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0174] 将层 1 流延在聚合物薄层上。干燥后, 将层 2 直接流延在层 1 上, 并且随后的干燥后, 直接将层 3 ( 悬浮液 1 ) 流延到包括层 1 和层 2 的双层结构上。

[0175] 在第 2 步中, 将共流延的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成, 使得烧结后的面积在  $200 \sim 600\text{cm}^2$  的范围内。

[0176] 第 3 步包括烧结。在流动空气条件下, 将层压片以约  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约  $500^\circ\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后, 以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约  $1150^\circ\text{C}$ , 并保持 5 小时, 然后冷却至室温。

[0177] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面封闭。将 La、Sr 和 Co 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透, 同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ 。

[0178] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面封闭。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透, 同时在各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为: 50 体积% 的 Ni 和 50 体积% 的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  ( 在 NiO 还原后 )。

[0179] 所得的膜具有约  $100\text{ }\mu\text{m}$  的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0180] 实施例 12 : 二氧化铈 - 低温 SOFC、高温氧气分离膜的制备

[0181] 第 1 步包括一个三层结构 ( 层 1 和 3- 电极前体层, 和层 2- 电解质层 ) 的共流延, 没有进行中间的干燥步骤。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后, 如下所述使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的流延片。

[0182] 悬浮液 1、层 1 和 3 : 悬浮液包含预煅烧的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  和作为成孔剂的 10 体积% 的木炭。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0183] 悬浮液 2、层 2 : 悬浮液基于  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$ 。该薄层的坯带厚度约为  $12\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0184] 将三个刮刀装置连续地设置在聚合物膜上, 并将所述三层直接流延到彼此上面。层 1 ( 悬浮液 1 ) - 层 2 ( 悬浮液 2 ) 和层 3 ( 悬浮液 1 )。

[0185] 在第 2 步中, 将共流延的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成, 使得烧结后的面积在  $200 \sim 600\text{cm}^2$  的范围内。

[0186] 第3步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约 50℃/h 的升温速度加热至约 500℃。在均热处理 2 小时后,以 100℃/h 的升温速度将加热炉加热到约 1150℃,并保持 5 小时,然后冷却至室温。

[0187] 第5步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面封闭。将 La、Sr 和 Co 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍钙钛矿阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ 。

[0188] 在第6步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面封闭。将 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透,同时在各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为: 50 体积%的 Ni 和 50 体积%的  $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2-\delta}$  (在 NiO 还原后)。

[0189] 所得的膜具有约 100 μm 的厚度并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0190] 实施例 13: 薄层固体氧化物电池的制备

[0191] 第1步包括两个层(层 1- 电极前体层,和层 2- 电解质层)的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0192] 层 1: 悬浮液包含预煅烧的 LSGM1520 ( $= \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ ) 或者 LSGM2015 和作为成孔剂的 20 体积%的石墨。坯带厚度约为 40 μm。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0193] 层 2: 悬浮液基于  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  粉末,使用木炭作为成孔剂。该薄层的坯带厚度约为 12 μm。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0194] 第2步包括将上述薄层层压成如图 1 中所示的包括夹在两个电极前体层(2,3)之间的电解质层(1)的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行该层压并且一次成型。

[0195] 在第3步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在  $12 \times 12 \sim 30 \times 30 \text{cm}^2$  的范围内。

[0196] 第4步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约 50℃/h 的升温速度加热至约 500℃。在均热处理 2 小时后,以 100℃/h 的升温速度将加热炉加热到约 1400℃,并保持 4 小时,然后冷却至室温。

[0197] 第5步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面用橡胶密封剂封闭。将 La、Sr、Fe 和 Co 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤来分解所述硝酸盐。所得到的浸渍阴极的组成为:  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0198] 在第6步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面用橡胶密封剂封闭。将 La、Sr、Mn 和 Cr 的硝酸盐溶液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透,同时在各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤来分解所述浸渍的硝酸盐。所得到的浸渍阳极部分的组成为:  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0199] 所得到的电池约为 100 μm 厚并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0200] 实施例 14: 薄层固体氧化物电池的制备(质子导体)

[0201] 第1步包括两个层(层 1- 电极前体层,和层 2- 电解质层)的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0202] 层 1:悬浮液包含预煅烧的  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  和作为成孔剂的 20 体积%的石墨。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%。

[0203] 层 2:悬浮液基于  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  粉末。该薄层的坯带厚度约为  $15\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0204] 第 2 步包括将上述薄层层压成如图 1 中所示的包括夹在两个电极前体层 (2,3) 之间的电解质层 (1) 的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0205] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在  $12\times 12\sim 30\times 30\text{cm}^2$  的范围内。

[0206] 第 4 步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约  $500^\circ\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后,以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约  $1600^\circ\text{C}$ ,并保持 4 小时,然后冷却至室温。

[0207] 第 5 步为阴极的浸渍。将烧结后的电池的一面用橡胶密封剂封闭。将 Pd 或 Pt 的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤。

[0208] 在第 6 步中浸渍阳极。将阴极浸渍后的面用橡胶密封剂封闭。将 Pd 或 Pt 的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 6 次该渗透,同时进行中间的加热步骤。

[0209] 所得到的电池约为  $100\text{ }\mu\text{m}$  厚并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处理。

[0210] 实施例 15:薄层质子膜电池的制备(质子膜)

[0211] 第 1 步包括两个层(层 1- 电极前体层,和层 2- 电解质层)的流延。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 一起进行球磨研磨制备用于流延的悬浮液。在控制粒子尺寸以后,使用双刮刀装置流延该悬浮液并随后干燥所得到的薄带。

[0212] 层 1:悬浮液包含 Sr- 锆酸盐和  $\text{Fe}_2\text{Cr}$  粉末,体积比 1 : 1。坯带厚度约为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的孔隙率约为 50%,孔径大小范围为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0213] 层 2:悬浮液基于 Sr- 锆酸盐粉末。该薄层的坯带厚度约为  $15\text{ }\mu\text{m}$ 。该层烧结后的密度大于理论密度的 96%。

[0214] 第 2 步包括将上述薄层层压成如图 1 中所示的包括夹在两个电极前体层 (2,3) 之间的电解质层 (1) 的层状结构。在双辊装置中使用加热辊进行层压并且一次成型。

[0215] 在第 3 步中,将层压后的薄带切割成正方形块。这通过用刀冲完成,使得烧结后的面积在  $200\sim 600\text{cm}^2$  的范围内。

[0216] 第 4 步包括烧结。在流动空气条件下,将层压片以约  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度加热至约  $500^\circ\text{C}$ 。在均热处理 2 小时后,将加热炉抽真空并通入氢气。在均热处理 3 小时后,以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速度将加热炉加热到约  $1300^\circ\text{C}$ ,并保持 5 小时,然后冷却至室温。

[0217] 第 5 步为电极的浸渍。将 Pd 或 Pd-Ag 合金的胶体悬浮液真空渗透至多孔结构中。进行 5 次该渗透,同时各个渗透步骤之间进行中间的加热步骤。

[0218] 这样形成的膜约为  $90\text{ }\mu\text{m}$  厚并且易于堆叠成电池组。在堆叠之前不需要进行热处



理。

[0219] 本发明提供了一种薄层、优选可逆的且基本上无支撑的固体氧化物电池,特别是固体氧化物燃料电池,其非常薄,即,其总厚度为约 150  $\mu\text{m}$  以下。由于该电池非常薄,所以对于给定的额定功率需要更少的材料,从而降低了电池的制备成本。

[0220] 由于在多层结构的情况下的对称结构和对电解质层和可能的外层的挤压,可以实现对电池机械稳定性的提高。

[0221] 在一个实施方案中,电极层有利地包含电解质材料、催化剂材料和至少一种金属。因为在这种情况下金属是烧结电极层的成分,所以在不需要渗透催化剂材料的情况下提供了电子导电性。

[0222] 进而,在这种情况下,与不包含金属和仅在烧结后浸渍的电极层相比,电极层的电子导电性较高,使得电池的整体性能提高。

[0223] 而且,因为金属提供了电子导电性,所以在浸渍步骤过程中催化剂材料可以形成非常细小的粒子。这样,在电池的烧结过程中可以有效地减少或者避免催化剂粒子不利的粗糙化。另外,需要更少量的催化剂,进一步降低了制备成本。

[0224] 此外,需要进行更少量的电流收集材料的浸渍,同样有助于提高性能。

[0225] 最后,因为不必用镍粒子构成渗透网络,所以可以获得阳极的氧化还原稳定性。

[0226] 在另一个实施方案中,电极层包含掺杂二氧化铈,并且电极层有利地包含电解质材料和催化剂材料。在这个实施方案中,电极层不必包含至少一种金属。由于在多层结构的情况下的对称结构和对电解质层和可能的外层的挤压,也可以实现对电池机械稳定性的提高。

[0227] 上述优点当然也适用于本发明的薄层分离膜。

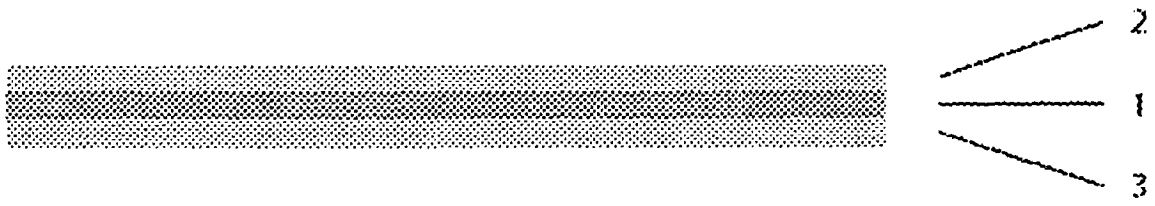


图 1

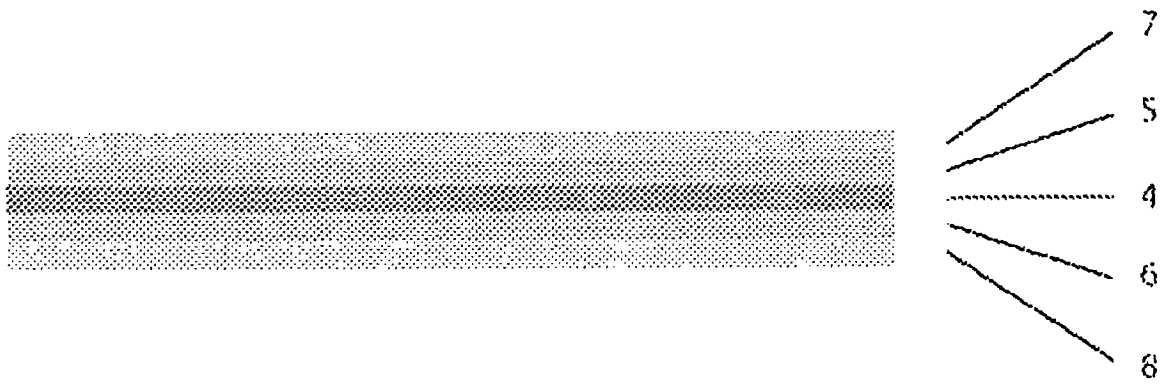


图 2

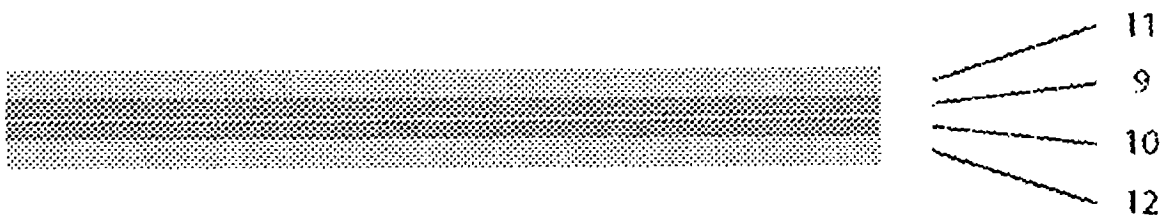


图 3

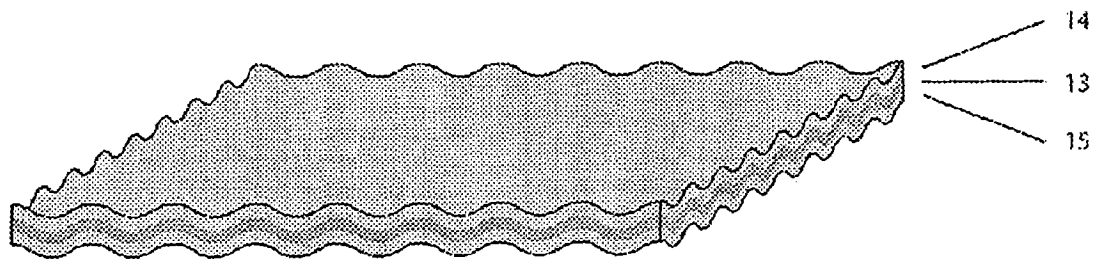


图 4