



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006110158/09, 10.09.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.09.2004

(30) Конвенционный приоритет:
10.09.2003 US 60/501,742

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2007

(45) Опубликовано: 20.07.2009 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2003082434 A1, 01.05.2003. RU 2197039
C2, 20.01.2003. US 4799936, 24.01.1989. US
5356730, 18.10.1994.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 10.04.2006

(86) Заявка РСТ:
US 2004/029571 (10.09.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/027239 (24.03.2005)

Адрес для переписки:
127006, Москва, ул. Долгоруковская, 7,
Садовая Плаза, 11 этаж, фирма "Бейкер и
Макензи", пат. пов. В.М.Угрюмову, рег.
№ 816

(72) Автор(ы):

**СЕККОМБЭ Дональд А. Джр. (US),
ОРБЕК Гари (US),
ГОПАЛАН Срикант (US),
ПАЛ Удай Б. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**БиТию ИНТЕРНЭЙШНЛ, ИНК. (US),
ТРАСТИС ОФ БОСТОН
ЮНИВЕРСИТИ (US)**

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ
ОКСИДА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления твердого топливного элемента на основе оксида (SOFC) в течение одного термического цикла. Согласно изобретению способ включает формирование электродного слоя и осаждение материала электролита на поверхность электрода. Сформированная структура представляет собой электрод-электролитный би-слой. На этот би-слой осаждают второй электрод для формирования многослойной структуры топливного элемента, включающей электролит, помещаемый между двумя электродами. Эту многослойную структуру затем нагревают и прокаливают в течение одного термического цикла для удаления

любых связующих веществ и спекания соответственно топливного элемента. Этот термический цикл можно выполнять в печи, имеющей одну или большее количество камер. Камера(ы) предпочтительно содержит(ат) источник микроволн переменной частоты или многочастотный источник микроволн для нагревания топливного элемента и удаления связующих веществ в структурах электролита и электрода. Камера(ы) также предпочтительно включает(ют) источник тепловой конвекции и/или радиации для спекания топливного элемента. Дополнительно способ изобретения гармонизирует и сводит к минимуму расхождение между термофизическими свойствами структур электролита и электрода. Эта гармонизация уменьшает и сводит к

минимуму температурный градиент внутри топливного элемента, так что структуру можно равномерно нагревать и прокаливать во время термического цикла. Техническим результатом является уменьшение времени, требуемого для термического цикла,

повышение эффективности изготовления, улучшение граничного контакта и устойчивость между слоями, уменьшение внутреннего напряжения для предотвращения деформирования многослойной структуры. 7 н. и 27 з.п. ф-лы, 8 ил.

RU 2 3 6 2 2 3 9 C 2

RU 2 3 6 2 2 3 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)*H01M 8/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006110158/09, 10.09.2004**(24) Effective date for property rights:
10.09.2004(30) Priority:
10.09.2003 US 60/501,742(43) Application published: **20.10.2007**(45) Date of publication: **20.07.2009 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **10.04.2006**(86) PCT application:
US 2004/029571 (10.09.2004)(87) PCT publication:
WO 2005/027239 (24.03.2005)

Mail address:
**127006, Moskva, ul. Dolgorukovskaja, 7, Sadovaja
Plaza, 11 ehtazh, firma "Bejker i Makenzi", pat.
pov. V.M.Ugrjumovu, reg. № 816**

(72) Inventor(s):
**SEKKOMBEh Donal'd A. Dzhr. (US),
ORBEK Gari (US),
GOPALAN Srikant (US),
PAL Udaj B. (US)**

(73) Proprietor(s):
**BiTiJu INTERNEhJShNL, INK. (US),
TRASTIS OF BOSTON JuNIVERSITI (US)**

(54) METHOD OF MAKING SOLID-OXIDE FUEL CELL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of making solid-oxide fuel cell (SOFC) in a single thermal cycle. According to the invention, the method involves formation of an electrode layer and deposition of electrolyte material on the surface of the electrode. The formed structure is an electrode-electrolyte bi-layer. On this bi-layer a second electrode is deposited for formation of a multilayer structure of the fuel cell, comprising an electrolyte, placed between two electrodes. This multilayer structure is then heated and annealed in one thermal cycle for removal of any binding substances and agglomeration, respectively, of the fuel cell. This thermal cycle can be carried out in a furnace, with one or more chambers. The chamber(s) preferably contain(s) a microwave source with variable frequency or a multiple-frequency source of

microwaves for heating the fuel cell and removal of binding substances in the structures of the electrolyte and electrode. The chamber(s) also preferably contain(s) a source of heat convection and/or radiation for agglomeration of the fuel cell. Also the invented method harmonises and minimises the difference between thermophysical properties of the structures of the electrolyte and electrode. This harmonisation minimises the temperature gradient inside the fuel cell, so that the structure can be uniformly heated and annealed during the thermal cycle.

EFFECT: shorter thermal cycle, increased efficiency of manufacture, improved boundary contact and strength between layers, reduced internal stress thus preventing deformation of the multilayer structure.

34 cl, 8 dwg

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В этой заявке заявляется приоритет предварительной заявки США за номером 60/501742, поданной 10 сентября 2003 года и озаглавленной SINGLE STEP CO-FIRING PROCESS FOR FUEL CELL MANUFACTURE, которая приводится здесь в виде ссылки.

Предпосылки создания изобретения

Топливный элемент представляет собой устройство или систему, которая генерирует электричество за счет электрохимической реакции, в которой происходит соединение кислорода и водорода с образованием воды. Электролит в топливном элементе переносит заряженные частицы от катода к аноду. Часто применяют катализаторы для ускорения и повышения эффективности электрохимической реакции. Устройства на основе топливных элементов представляют собой жизнеспособные источники альтернативной энергии. Эти устройства являются обычно эффективными и создают меньше загрязнения, чем традиционные источники энергии. Электричество, продуцируемое топливными элементами, можно использовать для снабжения энергией, например, воздухоплавательных систем, компьютерных устройств, самоходных систем и сотовых устройств.

Обычно топливные элементы классифицируют по типу используемого электролита. В устройствах на основе топливных элементов присутствуют различные материалы в зависимости от применения или конкретных потребностей в электроэнергии. Ряд топливных элементов включает, например, устройства на основе использования фосфорной кислоты, протонной обменной мембраны, расплавов карбонатов, солей щелочных металлов и твердого оксида. Твердый топливный элемент на основе оксида (SOFC) обеспечивает чистоту окружающей среды и представляет собой разносторонний источник энергии, который может эффективно превращать ископаемое топливо в электричество и тепло.

SOFC включает плотный электролит, который помещают между пористыми электродами, а именно катодом и анодом. Плотный электролит может быть твердым кислород-ионным проводником, таким как цирконий, стабилизированный иттрием (YSZ). Кроме того, катод и анод можно изготавливать из керамических композитных материалов, таких как манганит лантана, легированный стронцием-YSZ, и оксид никеля-YSZ соответственно. Устройства на основе SOFC можно компоновать также в виде плоских блоков, в которых несколько топливных элементов монтируют с внутренними соединителями, отделяющими каждый элемент.

Препятствие для осуществления промышленного внедрения устройств на основе SOFC заключается в значительной стоимости, связанной с их изготовлением. Эта стоимость по величине на порядок выше, чем изготовление сопоставимой газовой турбины. Одной из причин такого несоответствия является то, что устройства на основе SOFC изготавливают, используя периодические процессы. Периодические процессы изготовления применяют для медленного нагревания и прокаливания структуры топливного элемента с тем, чтобы предохранять электролит и электроды от деформирования. При стандартном периодическом процессе изготовления можно равномерно нагревать и прокаливать SOFC при скорости изменения температуры около 1°C в минуту. При этой скорости может потребоваться несколько часов для спекания структур электролита и электрода. При проведении процесса может потребоваться также большое количество термических циклов для нагревания и охлаждения топливного элемента во время изготовления. Однако изготовление топливного элемента с помощью таких процессов является полностью неэффективным и дорогим. С ростом потребностей на топливные элементы существует конкретная необходимость в эффективном процессе изготовления, который является недорогим и для которого не требуется большого количества термических циклов.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение представляет способ для удобного изготовления твердого топливного элемента на основе оксида (SOFC) при стоимости, которая меньше, чем пятьсот долларов за киловатт электричества. Способ включает формирование электродного слоя и осаждение материала электролита на поверхность электрода.

5 Сформированная структура представляет собой электрод-электролитный би-слой (bi-layer). На этот би-слой осаждают второй электрод для формирования многослойной структуры топливного элемента, включающей электролит, помещаемый между двумя электродами. Эту многослойную структуру затем нагревают и прокаливают в течение одного термического цикла для удаления любых связующих веществ и спекания
10 соответственно топливного элемента. Этот термический цикл можно выполнять в печи, имеющей одну или большее количество камер. Камера(ы) предпочтительно содержит (ат) источник микроволн переменной частоты или многочастотный источник микроволн для нагревания топливного элемента и удаления связующих веществ в структурах электролита и электрода. Камера(ы) также предпочтительно
15 включает(ют) источник тепловой конвекции и/или радиации для спекания топливного элемента.

Дополнительно способ изобретения гармонизирует и сводит к минимуму расхождение между термофизическими свойствами структур электролита и электрода. Эта гармонизация уменьшает и сводит к минимуму температурный градиент внутри
20 топливного элемента, так что структуру можно равномерно нагревать и прокаливать во время термического цикла. Благодаря сведению к минимуму температурного градиента в элементе также низка вероятность того, что многослойная структура будет деформирована или разрушена. Также при использовании настоящего способа многослойный топливный элемент можно изготавливать со значительно меньшим
25 временем изготовления, чем при изготовлении стандартными способами.

Способ изобретения можно применять для изготовления блоков SOFC, в которых несколько топливных элементов монтируют с внутренними соединителями, отделяющими каждый элемент. Изобретение также представляет многослойную структуру SOFC, изготавливаемую согласно раскрываемому способу. Эти устройства
30 на основе топливных элементов можно использовать, например, для питания воздухоплавательных систем, компьютерных устройств, самоходных систем и сотовых устройств.

SOFC, изготавливаемый с помощью раскрываемого способа, обычно функционирует в диапазоне температур от около 700 до 1100°C. SOFC включает
35 плотный электролит, который помещают между пористыми электродами, а именно катодом и анодом. Плотный электролит может быть твердым кислород-ионным проводником, таким как цирконий, стабилизированный иттрием (YSZ). Кроме того, катод и анод можно изготавливать из керамических композитных материалов, таких как манганит лантана, легированный стронцием-YSZ, и оксид никеля-YSZ
40 соответственно.

В основном, способ настоящего изобретения включает формирование электрода за счет контролируемого распределения фаз и размеров частиц. Электрод может быть однослойной или многослойной пористой структурой, которая является
"свежей (green)" или непрокаленной. Электрод также сушат, чтобы он имел толщину в
45 диапазоне около 0,5-2,0 мм. Затем на поверхность электрода осаждают плотный электролит в виде одного или составного твердого слоя, который имеет толщину в высушенном состоянии в диапазоне около 5-1000 мкм.

На этой би-слойной структуре осаждают второй электрод. Второй электрод может быть также однослойной или многослойной пористой структурой, имеющей толщину
50 в высушенном состоянии в диапазоне около 50-150 мкм. Каждый из вышеописанных слоев электролита и электрода формируют согласно изобретению с помощью подходящих способов осаждения, таких как, например, трафаретная печать, вакуумная пропитка, электрофоретическое осаждение, струйная печать, холодное

прессование, пленочное литье или распыление. Сформированную многослойную структуру можно затем нагревать и прокаливать в течение одного термического цикла. Этот цикл можно осуществлять при скорости изменения температуры около 10°C в минуту.

5 Описание чертежей

Дополнительные характеристики и преимущества настоящего изобретения будут очевидны из следующего подробного описания изобретения, представляемого вместе с сопровождающими чертежами, среди которых:

10 Фиг.1 представляет собой частичное изображение твердого топливного элемента на основе оксида (SOFC), включающего плотный электролит, который помещают между структурами пористых электродов;

Фиг.2 представляет собой перспективное изображение блока SOFC, в котором несколько топливных элементов монтируют с внутренними соединителями, отделяющими каждый элемент;

15 Фиг.3 представляет собой схему производственного процесса, в котором слой(и) пористого электрода формируют путем использования способа настоящего изобретения;

Фиг.4 представляет собой схему производственного процесса, в котором плотный(е) слой(и) электролита формируют на поверхности электрода, показанного на Фиг.3, путем использования способа настоящего изобретения, для создания электрод-электролитной би-слойной структуры;

Фиг.5 представляет собой изображение электрод-электролитного би-слоя, формируемого согласно способу настоящего изобретения, как показано на схеме производственного процесса, представленной на Фиг.4;

25 Фиг.6 представляет собой изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, электрод-электролитного би-слоя, формируемого согласно способу настоящего изобретения, как показано на схеме производственного процесса, представленной на Фиг.4;

Фиг.7 представляет собой схему производственного процесса, в котором слой(и) пористого электрода осаждают на поверхность электролита, показанного на Фиг.4, где сформированную многослойную структуру нагревают и прокаливают в течение одного термического цикла согласно способу настоящего изобретения; и

30 Фиг.8 представляет собой частичное изображение SOFC, изготавливаемого согласно способу, показанному на Фиг.3, 4 и 7, многослойного топливного элемента, включающего твердый электролит на основе циркония стабилизированного иттрием (YSZ), который помещают между катодом из манганита лантана, легированного стронцием-YSZ, и анодом из оксида никеля-YSZ.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение представляет способ изготовления твердого топливного 40 элемента на основе оксида (SOFC) в течение одного термического цикла. Этот цикл можно проводить в виде периодического процесса изготовления или в виде непрерывного процесса. SOFC можно удобно изготавливать согласно способу настоящего изобретения при стоимости, которая является меньшей, чем пятьсот долларов за киловатт электричества. Изготавливаемый SOFC функционирует также в 45 диапазоне температур от около 700 до 1100°C. Аналогично согласно способу настоящего изобретения можно изготавливать блок SOFC, в котором несколько топливных элементов монтируют с внутренними соединителями, отделяющими каждый элемент. Устройства на основе топливных элементов, изготавливаемые с помощью раскрываемого способа, можно использовать, например, для питания 50 воздухоплавательных систем, компьютерных устройств, самоходных систем и сотовых устройств.

Предлагаемые топливные элементы представляют собой экологически чистый и многофункциональный источник энергии для эффективного превращения

ископаемого топлива в электричество и тепло. Фиг.1 представляет собой SOFC 10, включающий плотный электролит 12, который помещают между пористыми электродами, а именно катодом 18 и анодом 16. Плотный электролит может быть твердым кислород-ионным проводником, таким как цирконий, стабилизированный иттрием (YSZ). Кроме того, катод и анод можно изготавливать из керамических композитных материалов, таких как манганит лантана, легированный стронцием-YSZ, и оксид никеля-YSZ соответственно. Топливный элемент генерирует электричество за счет электрохимической реакции, в которой кислород и водород соединяются с образованием воды. Конкретно электроды восстанавливают кислород и окисляют водород с получением разности потенциалов 14. Электроды могут также включать катализатор, такой как оксид никеля. Этот катализатор может ускорять и повышать эффективность электрохимической реакции.

Фиг.2 представляет собой блок 20 SOFC, в котором несколько топливных элементов монтируют с внутренними соединителями, отделяющими каждый элемент. Единичный топливный элемент в плоских блоках включает электролит 25, который помещают между катодом 26 и анодом 24. Внутренний соединительный компонент может быть обкладкой 22 или прокладкой 28, которая направляет потоки топлива и оксиданта сквозь блок. Эти внутренние соединители состоят обычно из композитных материалов, таких как, например, хромит лантана.

Способ настоящего изобретения включает формирование электрода за счет контролируемого распределения фаз и размеров частиц с созданием термофизически консистентного слоя, имеющего, например, однородную микроструктуру, эластичность и/или коэффициент теплового расширения. Консистенция, среди этих свойств, предохраняет электрод от деформирования и разрушения в процессе термического цикла. Способ также гармонизирует и сводит к минимуму отклонения среди термофизических свойств слоев электролита и электрода. Эта гармонизация снижает и сводит к минимуму температурный градиент топливного элемента в ходе термического цикла, так что структуру можно равномерно нагревать и прокаливать эффективным образом.

Электрод представляет собой предпочтительно пористый анод, такой как показанный на Фиг.1 и 2. Пористый анод может состоять также из однослойного или многослойного композитного материала, такого как, например, оксид никеля-YSZ, оксид церия, легированный оксидом никель-гадолиния, оксид церия легированный оксидом никель-самария, оксид церия, легированный оксидом кобальта-YSZ или оксидом кобальт-гадолиния.

Электрод из композитного материала осаждают в виде свежего слоя(ев), имеющего(их) предпочтительную толщину в диапазоне около 0,5-2,0 мм. Эта толщина электрода служит механической опорой для топливного элемента. Толщина может зависеть от слоев пленочного литья, предпочтительно используемых при изготовлении электрода. Эти слои можно отливать также с изменяющейся пористостью для контролирования явления перемещения газа.

В основном слои пленочного литья формируют путем осаждения порошкообразной взвеси на субстрат, имеющий высвобождающийся материал. Взвесь может включать связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и композитные твердые вещества. Связующий агент может быть, например, поливиниловым спиртом или поливинилбутиралем. Обычный растворитель может включать этанол, толуол, метанол или изопропанол. Дисперсант или диспергирующий "агент" может включать рыбий жир. Эти материалы измельчают и просеивают для удаления мягких агломератов. Хоппер способствует перемещению взвеси на субстрат, а "ракельный нож" равномерно распределяет взвесь для отливки слоя. Этот слой затем отделяют от субстрата и подравнивают в соответствии с электродом.

На схеме производственного процесса, представленной на Фиг.3, показан слой

пленочного литья, создаваемый на стадии 40. Слой высушивают с помощью соответствующей технологии во время стадии 42 в диапазоне температур от около 100 до 400°C. При этом диапазоне температур происходит предпочтительно испарение соединений в отлитом слое, таких как дисперсант, растворитель и пластификатор, с формированием пористого электрода. Этот диапазон температур может также изменяться в зависимости от летучести этих материалов. Толщину электрода можно после этого измерять на стадии 44 с помощью подходящего способа, такого как, например, использование оптического или сканирующего электронного микроскопа.

На стадии 45 можно осаждать на электрод дополнительные слои пленочного литья и отдельно высушивать до тех пор, пока толщина не будет находиться в предпочтительном диапазоне около 0,5-2,0 мм. Как описано выше, эти дополнительные слои можно отливать с изменяющейся пористостью для контролирования явления перемещения газа и повышения эффективности электрода. Является предпочтительным, когда электроды имеют меньшую пористость вблизи к электролиту и когда пористость возрастает в направлении к их наружным поверхностям. Формируемую на стадии 46 структуру электрода в виде одного или составного слоя затем готовят для дальнейшей обработки согласно способу настоящего изобретения.

На Фиг.4 показана схема производственного процесса, в котором плотный электролит формируют на слое(ях) электрода, создаваемом(ых) согласно способу настоящего изобретения. Этот электролит может быть однослойным или многослойным твердым проводником, таким, как показанный на Фиг.1 и 2. Примеры материалов такого твердого проводника включают YSZ, оксид церия-гадолия, стронций, галлат магния лантана или оксид церия, легированный редкоземельным металлом. Проводник из YSZ работает эффективно в диапазоне температур от около 700 до 1100°C, хотя этот диапазон может изменяться для различных твердых электролитов.

На стадии 50 слой(и) электролита можно формировать способом трафаретной печати на поверхности электрода в виде порошкообразной взвеси. Трафаретная печать контролирует распределение фаз и размеров частиц для создания консистентной термофизической структуры. Осаждаемый электролит имеет предпочтительно толщину в диапазоне около 5-1000 мкм. Эта толщина зависит от различных характеристик печати, таких как, например, содержание твердых веществ в композитном материале или распределение частиц в слое(ях).

Порошкообразная взвесь для электролита может включать связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и твердые композитные материалы. Как описано выше, эти материалы измельчают и просеивают для удаления мягких агломератов перед печатанием. Слой взвеси, формируемый с помощью трафаретной печати, сушат в течение стадии 52 в диапазоне температур от около 100 до 400°C. Предпочтительно при этом диапазоне температур происходит испарение соединений в отпечатанном слое с формированием плотного электролита. После этого толщину электролита можно измерять на стадии 54 с помощью подходящего способа, включая способы, описанные ранее.

Электролит можно формировать путем осаждения дополнительных, получаемых с помощью трафаретной печати слоев на стадии 56. Каждый из этих слоев сушат до тех пор, пока толщина не будет находиться в предпочтительном диапазоне около 5-1000 мкм. Печатающие дополнительные слои можно изменять для контролирования явления перемещения газа и повышения эффективности электролита. Сформированную на стадии 60 структуру би-слоя готовят после этого для дальнейшей обработки согласно способу настоящего изобретения.

Пример этой структуры электрод-электролитного би-слоя представлен на Фиг.5 и 6. На Фиг.5 показан электрод в виде пористого анода, состоящий из полученного(ых) в результате пленочного литья слоя(ев) оксида никеля-YSZ. Слой(и) электролита

формируют, используя трафаретную печать, на поверхности анода. Этот электролит является твердым проводником из YSZ. Фиг.6 представляет собой изображение этой би-слоистой структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Затем на электролит с би-слоистой структурой осаждают второй электрод. На схеме производственного процесса, изображенной на Фиг.7, показан электрод, формируемый на поверхности слоя(ев) электролита в течение стадии 62. Электрод формируют путем контролируемого распределения фаз и размеров частиц. сформированный электрод представляет собой предпочтительно пористый катод, такой как показанный на Фиг.1 и 2. Пористый катод может состоять из однослойного или многослойного композитного материала, такого как, например, манганит лантана, легированный стронцием-YSZ.

Электрод из композитного материала можно изготавливать путем трафаретного печатания в виде слоя (ев), имеющего(их) предпочтительную толщину в диапазоне около 50-150 мкм. Эта толщина зависит от печатаемых слоев, используемых для формирования электрода. Электрод осаждают в виде порошкообразной взвеси, которая может включать связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и твердые композитные материалы. Эти материалы измельчают и просеивают для удаления мягких агломератов перед печатанием. Как было показано, слой осажденной взвеси сушат в течение стадии 64 в диапазоне температур от около 100 до 400°C. Предпочтительно при этом диапазоне температур происходит испарение соединений в отпечатанном слое с образованием пористого электрода. После этого толщину электрода можно измерять на стадии 66 с помощью подходящего способа, включая способы, описанные ранее.

Электрод можно формировать на стадии 70 путем печатания дополнительных слоев на электролите и высушивания каждого слоя до тех пор, пока толщина не будет находиться в предпочтительном диапазоне около 50-150 мкм. Как описано выше, эти дополнительные слои можно осаждают, создавая различную пористость, для контролирования явления перемещения газа и воздействия на эффективность электрода. Эта однослойная или многослойная структура электрода, формируемая на электрод-электролитном би-слое, составляет многослойную структуру топливного элемента.

Эта многослойная структура включает обычно плотный электролит, который помещают между пористыми электродами. Любая влага внутри многослойного топливного элемента предпочтительно испаряется при однородном нагревании структуры в диапазоне температур от около 125 до 150°C. Структуру можно также нагревать для удаления связующего агента из каждого слоя топливного элемента в диапазоне температур от около 275 до 375°C. При этом диапазоне температур происходит улетучивание любого пластификатора, дисперсанта или растворителя, остающегося внутри каждого слоя. Вещества связующего агента, которые подвергаются частому нагреванию, оставляют остаток углерода, который можно удалять при равномерном нагревании структуры в диапазоне температур от около 500 до 600°C. Это равномерное нагревание продолжают до тех пор, пока температура не достигнет 800°C для того, чтобы уменьшить время, требуемое для проведения термического цикла, и повысить эффективность метода. После этого на стадии 74 структуру прокаливают в диапазоне температур от около 1000 до 1500°C для спекания многослойной структуры. Количество времени, используемое для нагревания и прокаливания структуры в течение вышеописанных диапазонов температур, может изменяться в зависимости, например, от материалов топливного элемента или конкретного процесса.

Структуру топливного элемента можно равномерно нагревать с помощью источника микроволн переменной частоты или многочастотного источника микроволн. Такие источники микроволн описаны, в основном, в патентах США под

номера 5321222, 5521360 и 5961871. Уровень частоты и мощности источника микроволн можно регулировать для обеспечения эффективной передачи энергии микроволн в структуру топливного элемента. Частоту микроволн также можно модулировать или плавно изменять частотный диапазон для создания нужного спектра микроволн. Альтернативно можно предусматривать микроволновую энергию на многих частотах. Хотя микроволновой источник нагревания используют предпочтительно для равномерного нагревания многослойной структуры, можно использовать и другие подходящие процессы нагревания, которые сводят к минимуму температурный градиент внутри слоев топливного элемента.

Многослойный топливный элемент можно прокаливать за счет конвекционного и/или излучаемого нагрева, такого как нагрев, используемый в процессе обжига керамики. Эти способы нагрева можно осуществлять также в атмосфере циркулирующего газа. Температуры для прокаливания SOFC могут зависеть от термофизических свойств слоев электролита и электрода. Таким образом, различные электрические нагреватели, такие как, например, изготовленные из никель-хрома, молибденовой ленты, молибден-силиката или карбидокремния, можно использовать для определенных структур топливного элемента.

Согласно способу настоящего изобретения проводится нагревание и прокаливание многослойного топливного элемента в течение одного термического цикла. Этот термический цикл можно проводить в печи, имеющей одну или большее количество камер. Камера(ы) предпочтительно содержит(ат) источник микроволн переменной частоты или многочастотный источник микроволн для нагревания топливного элемента и удаления связующих соединений в структурах электролита и электрода. Камера(ы) печи предпочтительно включает(ют) источник конвекционного нагрева и/или радиационного нагрева для спекания топливного элемента. Такие печи описывают в патентной заявке США за номером 10/775542, переуступленной BTU International, Incorporated. Единичный термический цикл можно осуществлять также в виде периодического или непрерывного процесса изготовления.

Электролит многослойной структуры топливного элемента представляет собой предпочтительно твердый проводник, состоящий из 8 мольных процентов YSZ, а катод и анод состоят из керамических композитных материалов, таких как манганит лантана, легированный стронцием-YSZ, и оксид никеля-YSZ соответственно. Слои электролита и электрода выбирают таким образом, чтобы они имели размер частиц в диапазоне нанометров или микрометров. На Фиг.8 показан SOFC, изготовленный из этих материалов, в процессе его формирования и прокаливания. Предпочтительная толщина плотного электролита и каждого пористого электрода также показана.

Параметры процесса настоящего изобретения также можно изменять для того, чтобы, например, уменьшать время, требуемое для термического цикла, и чтобы повышать эффективность изготовления. Эти параметры могут включать температуру, время, атмосферу, размер частиц и/или распределение частиц. Модифицирование этих параметров может также оказывать воздействие и улучшать граничный контакт и устойчивость между слоями, а также уменьшать внутренние напряжения для предотвращения деформирования многослойной структуры. Способ настоящего изобретения можно использовать при участии в технологическом процессе вспомогательного устройства, поддерживающего температуру SOFC, которое имеет, например, насосы для кислорода, датчики, или при участии других электрохимических устройств.

В то время как настоящее изобретение было описано в связи с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, любой специалист в данной области, после ознакомления с вышеприведенным описанием, будет способен произвести различные изменения, замены эквивалентов и другие вариации по отношению к композициям и изделиям, представленным в нем. Следовательно, предполагается, что защита, предоставляемая патентом на изобретение, будет

ограничиваться лишь определениями, содержащимися в прилагаемой Формуле изобретения и ее эквивалентах.

Формула изобретения

- 5 1. Способ изготовления твердого топливного элемента на основе оксида, включающий следующие стадии в следующей последовательности:
 формирование первого слоя электрода с поверхностью, который перед прокаливанием имеет толщину в диапазоне около 0,5-2,0 мм;
 формирование слоя электролита трафаретной печатью порошкообразной взвеси на
 10 поверхности первого слоя электрода;
 формирование второго слоя электрода на поверхности слоя электролита, при этом слои составляют многослойную электрохимическую структуру;
 нагревание многослойной структуры для существенного удаления связующего агента и других материалов из каждого слоя; и
 15 прокаливание многослойной структуры для существенного спекания каждого слоя.
2. Способ по п.1, дополнительно включающий:
 осаждение взвеси для формирования каждого слоя, включающей связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и композитные твердые вещества; и
 20 высушивание осажденной взвеси для существенного удаления дисперсанта, растворителя и пластификатора.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что энергия нагревания для удаления связующего агента и других материалов обеспечивается источником микроволн переменной частоты или многочастотным источником микроволн.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что прокаливание проводят посредством
 25 конвекционного нагрева, радиационного нагрева или их комбинациями.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что спекание осуществляют при температурах, больших, чем около 1000°C.
6. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию нагревания обеспечивают микроволновой энергией.
- 30 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый слой электрода может функционировать в качестве анода.
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что первый слой электрода после прокаливания является пористым.
9. Способ по п.1, отличающийся тем, что второй слой электрода может
 35 функционировать в качестве катода.
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что второй слой электрода после прокаливания является пористым.
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что второй слой электрода перед прокаливанием имеет толщину в диапазоне около 50-150 мкм.
- 40 12. Способ по п.1, отличающийся тем, что прокаленный слой электролита является плотным твердым веществом.
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что слой электролита перед прокаливанием имеет толщину в диапазоне около 5-1000 мкм.
14. Способ по п.7, отличающийся тем, что первый слой электрода включает
 45 керамический композитный материал, выбираемый из группы, состоящей из оксида циркония стабилизированного никель-иттрием, оксида церия легированного оксидом никель-гадолиния, оксида церия легированного оксидом никель-самария, оксида циркония стабилизированного кобальт-иттрием, оксида церия легированного оксидом кобальт-гадолиния, и их комбинаций.
- 50 15. Способ по п.9, отличающийся тем, что второй слой электрода включает керамический композитный материал, состоящий из манганит лантана легированного стронцием-циркония стабилизированного иттрием.
16. Способ по п.12, отличающийся тем, что слой электролита включает проводник,

выбранный из группы, состоящей из оксида циркония стабилизированного иттрием, оксида церия-гадолиния, стронция, галлата магния лантана, оксида церия легированного редкоземельным металлом, и их комбинаций.

17. Способ по п.1, дополнительно включающий:

5 высушивание первого слоя, который высушивают перед осаждением материала электролита, и высушенный первый слой имеет определенную толщину.

18. Способ по п.1, дополнительно включающий:

высушивание материала электролита, который высушивают перед осаждением второго слоя, и высушенный материал электролита имеет определенную толщину.

10 19. Способ по п.1, дополнительно включающий:

высушивание второго слоя, который высушивают перед прокаливанием многослойной структуры, и высушенный второй слой имеет определенную толщину.

20. Способ по п.17, дополнительно включающий:

15 измерение определенной толщины высушенного первого слоя для сравнения с требуемой толщиной;
получение дополнительного слоя электрохимически активного материала на высушенном первом слое, при этом дополнительный слой включает связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и композитные твердые вещества;
высушивание дополнительного слоя;

20 измерение определенной толщины слоев для сравнения с требуемой толщиной; и повторение стадий получения и высушивания слоев до тех пор, пока определенная толщина и требуемая толщина слоев не будут примерно равными.

21. Способ по п.18, дополнительно включающий:

25 измерение определенной толщины высушенного материала электролита для сравнения с требуемой толщиной;
получение дополнительного материала на высушенном материале электролита, при этом дополнительный материал включает связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и композитные твердые вещества;
высушивание дополнительного материала;

30 измерение определенной толщины материалов для сравнения с требуемой толщиной; и повторение стадий получения и высушивания материалов до тех пор, пока определенная толщина и требуемая толщина материалов не будут примерно равными.

22. Способ по п.19, дополнительно включающий:

35 измерение определенной толщины высушенного второго слоя для сравнения с требуемой толщиной;
получение дополнительного слоя электрохимически активного материала на высушенном втором слое, при этом дополнительный слой включает связующий агент, дисперсант, растворитель, пластификатор и композитные твердые вещества;

40 высушивание дополнительного слоя;
измерение определенной толщины слоев для сравнения с требуемой толщиной; и повторение стадий получения и высушивания слоев до тех пор, пока определенная толщина и требуемая толщина слоев не будут примерно равными.

23. Способ изготовления блока твердых топливных элементов на основе оксида, включающий:

45 осуществление способа по п.1;
помещение внутреннего соединителя на поверхность многослойной электрохимической структуры; и повторение способа по п.1, при этом внутренний соединитель существенно

50 разделяет многослойные структуры.

24. Твердый топливный элемент на основе оксида, способный преобразовывать химическую энергию в электричество и тепло, включающий:

пористый анод, имеющий толщину перед прокаливанием в диапазоне около 0,5-2,0

мм;

твердый электролит, помещаемый на поверхность анода, имеющий толщину перед прокаливанием в диапазоне около 5-1000 мкм; и

5 пористый катод, помещаемый на поверхность электролита, имеющий толщину перед прокаливанием в диапазоне около 50-150 мкм, при этом анод, электролит и катод изготавливают способом по п.1.

25. Способ изготовления твердого топливного элемента на основе оксида, включающий следующие стадии:

10 формирование би-слоя, состоящего из первого пористого слоя электрода и материала плотного электролита на поверхности первого слоя электрода;

формирование второго пористого слоя электрода на поверхности материала электролита для получения многослойной электрохимической структуры, имеющей материал электролита, помещенный между первым и вторым слоями электрода;

15 термической обработки многослойной электрохимической структуры для существенного удаления связующего агента и других материалов из первого и второго слоев электрода и из материала электролита, и для существенного спекания многослойной электрохимической структуры.

26. Способ изготовления твердого топливного элемента на основе оксида, включающий следующие стадии:

20 формирование многослойной электрохимической структуры, имеющей слой электролита, помещенный между первым и вторым слоями электрода; и

термической обработки многослойной электрохимической структуры для существенного удаления связующего агента и других материалов из первого и второго слоев электрода и из материала электролита, и для существенного спекания многослойной электрохимической структуры.

25 27. Способ изготовления твердого топливного элемента на основе оксида, включающий:

формирование первого слоя электрода, имеющего поверхность;

формирование слоя электролита на поверхности первого слоя электрода;

30 формирование второго слоя электрода на поверхности слоя электролита, при этом слои составляют многослойную электрохимическую структуру;

нагревание многослойной электрохимической структуры для существенного удаления связующего агента и других материалов из каждого слоя; и

35 прокаливание многослойной электрохимической структуры для существенного спекания слоев.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что стадия формирования каждого слоя включает осаждение соответствующей взвеси композитного материала и высушивание осаждаемого материала.

40 29. Способ по п.28, отличающийся тем, что стадия формирования каждого слоя включает осаждение каждого слоя с соответствующей определенной толщиной.

30. Способ по п.27, отличающийся тем, что

стадия формирования первого слоя электрода включает формирование керамического композитного материала, имеющего толщину перед прокаливанием в диапазоне около 0,5-2,0 мм;

45 стадия формирования слоя электролита включает формирование слоя электролита, имеющего толщину перед прокаливанием в диапазоне около 5-1000 мкм; и

стадия формирования второго слоя электрода включает формирование слоя керамического композитного материала, имеющего толщину перед прокаливанием в диапазоне около 50-150 мкм.

50 31. Способ по п.29, отличающийся тем, что стадия формирования, по крайней мере, одного из слоев включает осаждение двух или более подслоев композитного материала для достижения определенной толщины.

32. Способ изготовления твердого топливного элемента на основе оксида,

включающий:

получение первого слоя электрода электрохимически активного материала, имеющего поверхность;

осаждение слоя материала электролита на поверхность первого слоя

5 электрода;

осаждение второго слоя электрода электрохимически активного материала на поверхность материала электролита, при этом материал электролита помещают

между слоями электрода для создания многослойной электрохимической структуры; и

термической обработки многослойной электрохимической структуры для

10 существенного удаления связующего агента и других материалов из каждого слоя, и для существенного спекания слоев.

33. Способ по п.1, отличающийся тем, что энергию нагревания обеспечивает источник микроволн.

34. Способ по п.1, дополнительно включающий:

15 высушивание каждого слоя перед каждой последующей стадией.

20

25

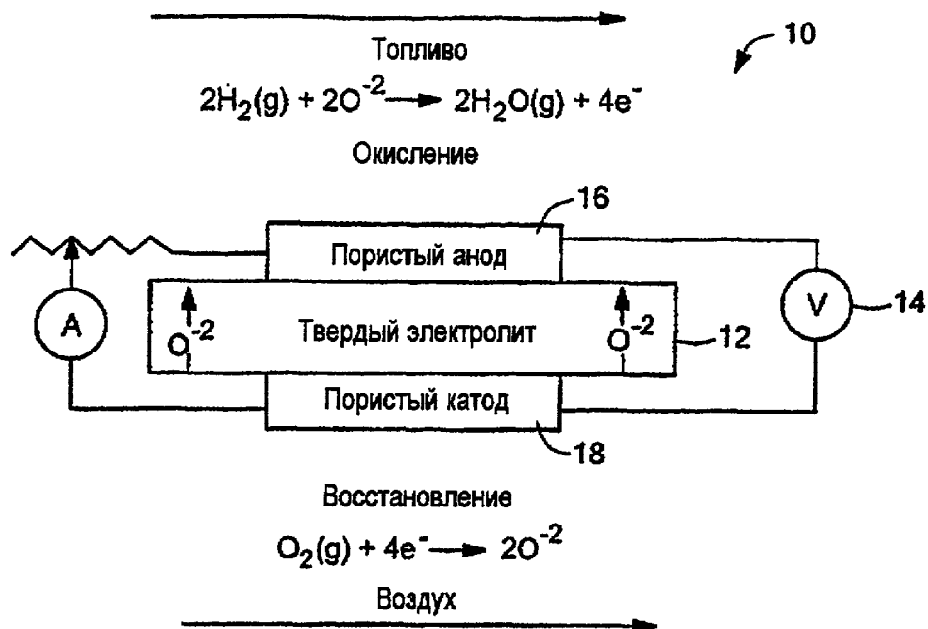
30

35

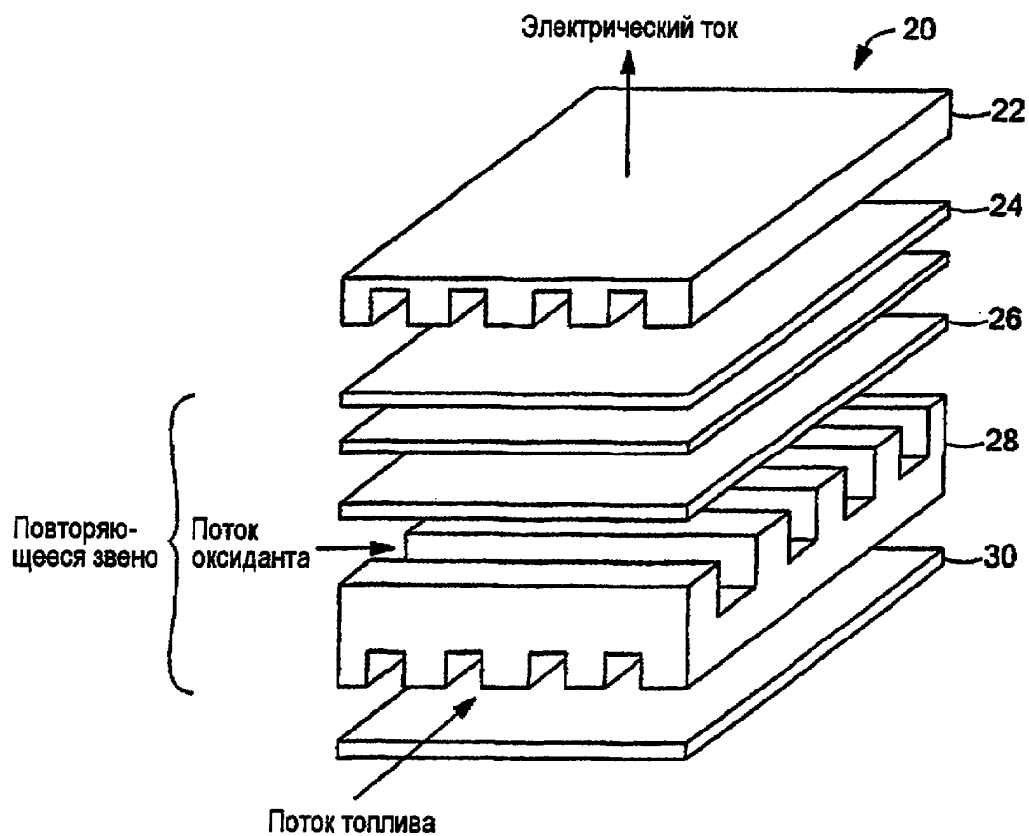
40

45

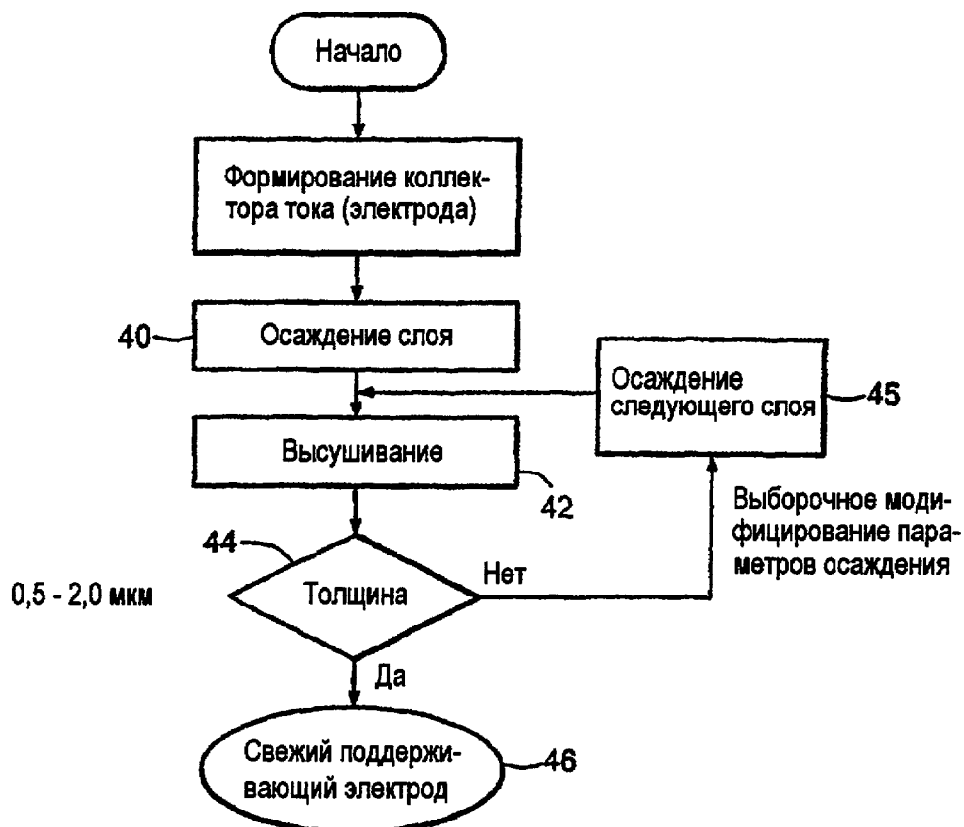
50



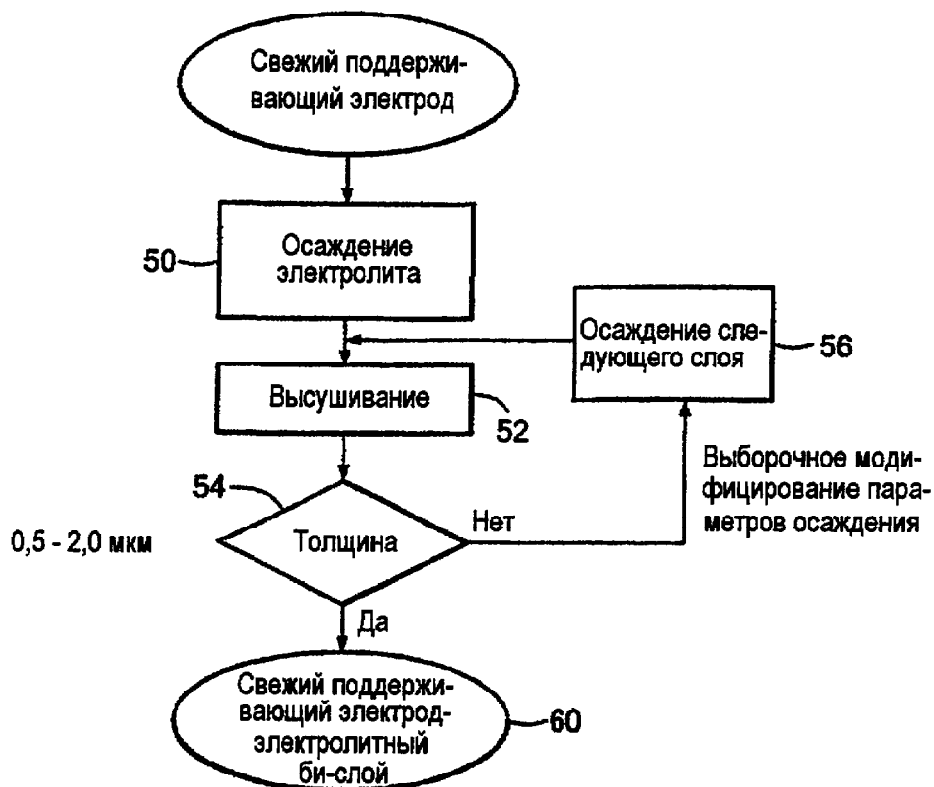
ФИГ. 1



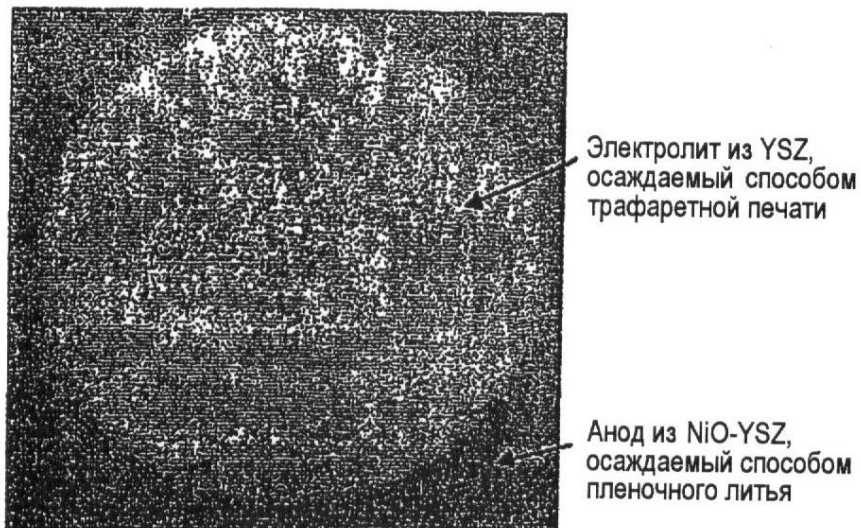
ФИГ. 2



ФИГ. 3

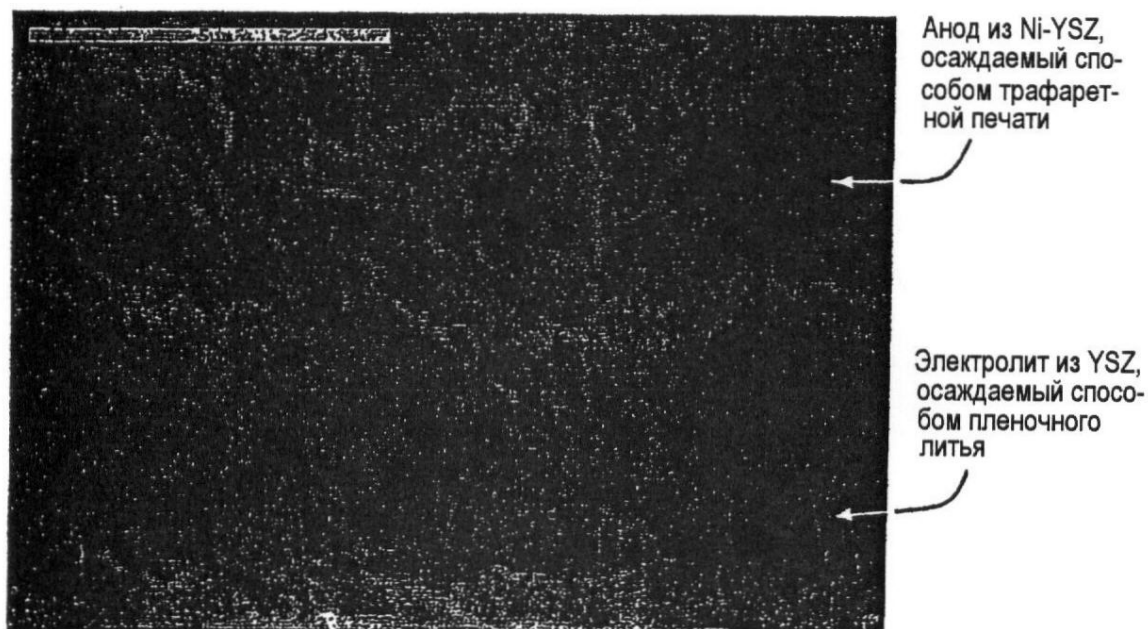


ФИГ. 4



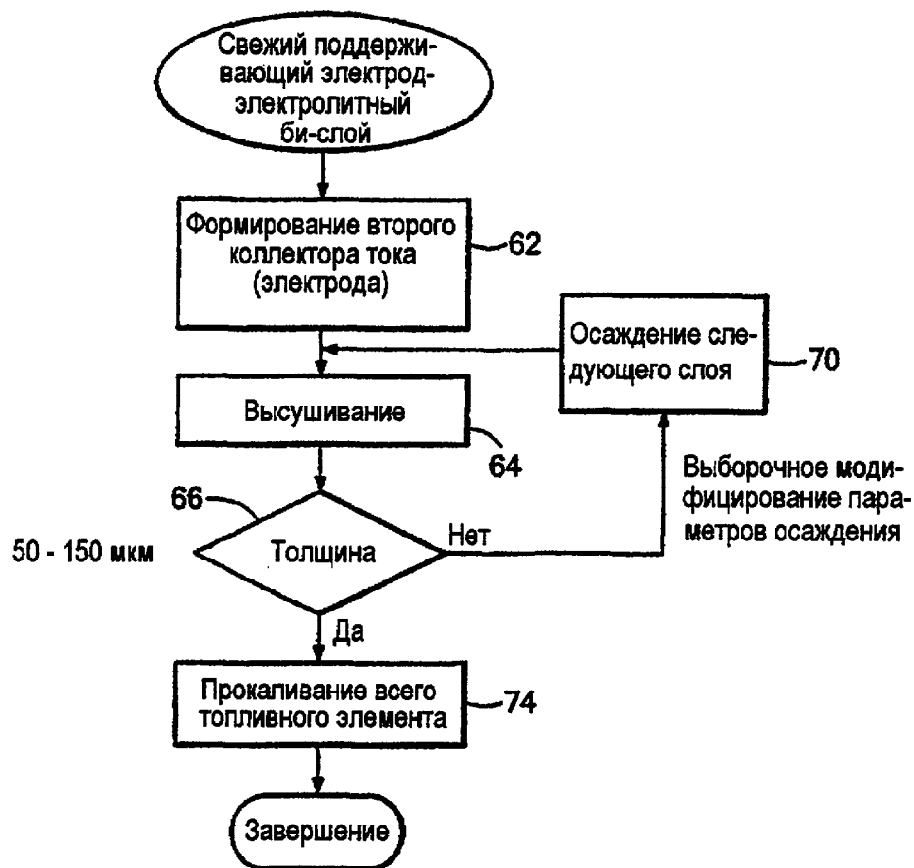
Свежий би-слой электролита, состоящий из циркония стабилизированного иттрием (YSZ), осаждаемый способом трафаретной печати, на поверхности(ях) слоя(ев) анода из композиционного материала оксида никеля-YSZ, осаждаемого(ых) способом пленочного литья

ФИГ. 5

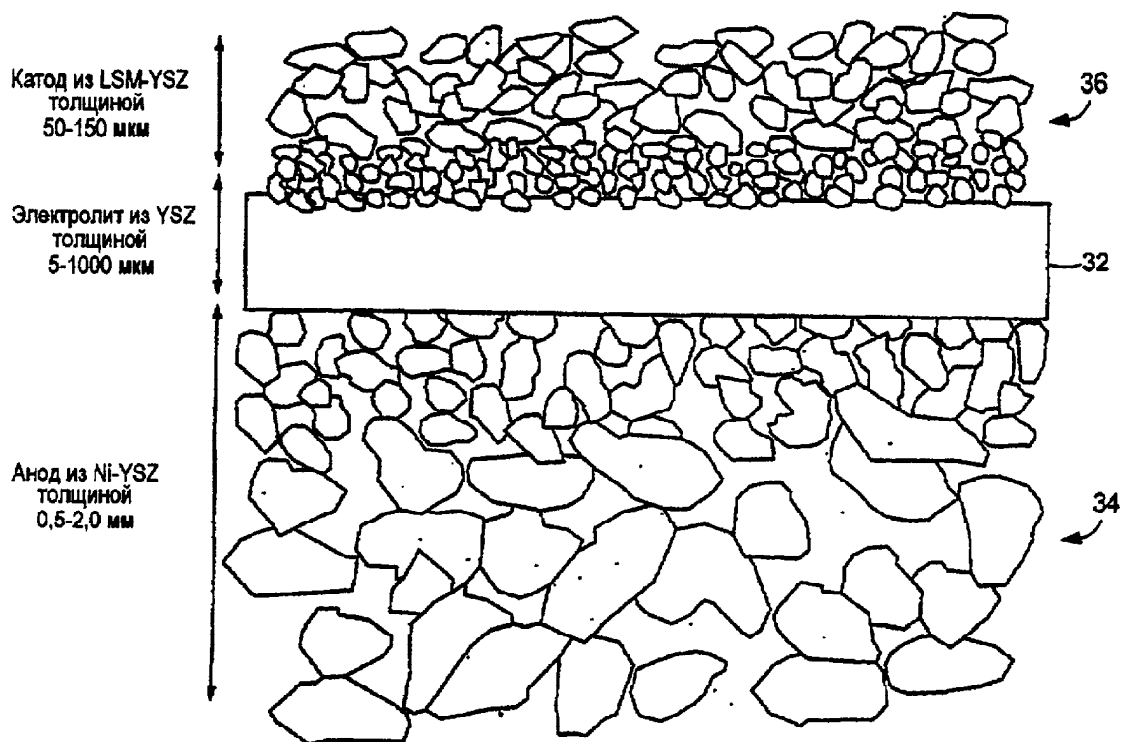


Микрофотография методом сканирующего электронного микроскопа (SEM) поперечного разреза структуры прокаленной би-слойной структуры электролита из циркония стабилизированного иттрием (YSZ) на поверхности анода из композитного материала оксида никеля-YSZ

ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8