

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03820946.2

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100365854C

[22] 申请日 2003.7.3 [21] 申请号 03820946.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.3 [33] NL [31] 1020985

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000492 2003.7.3

[87] 国际公布 WO2004/006365 英 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.3

[73] 专利权人 荷兰能源建设基金中心

地址 荷兰佩滕

[72] 发明人 彼得·纳米恩斯马 罗伯特·德罗伊

巴托洛梅乌斯·科内利斯·布埃尔森

[56] 参考文献

EP0454924A1 1991.11.6

EP0788175A1 1997.8.6

审查员 刘以成

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 王 英

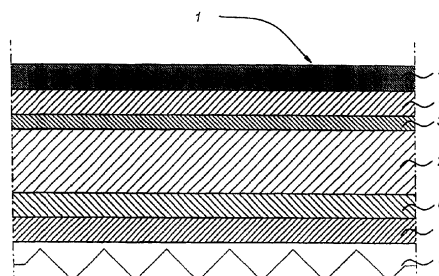
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

阳极支撑燃料电池

[57] 摘要

本发明涉及一种阳极支撑燃料电池，特别是涉及 SOFC，其中通过一个应力补偿层补偿阳极基板中的应力。根据本发明，通过制备大量的很小的孔使得所述应力补偿层成为多孔的。这些孔优选制备为六边形，并且在孔之间的壁的厚度是较小的。将电子导电多孔层应用到所述应力补偿层上。



1、一种包括阳极支撑层(2)、阳极层(3)、电解质层(4)和阴极层(5)的阳极支撑燃料电池(1)，所述阳极支撑层(2)在与阳极层相对的面上设置有一个应力补偿层(6)，其特征在于：所述应力补偿层(6)为没有实质中断地延伸的多孔层，并且在所述应力补偿层远离所述阳极支撑层的一侧设置一个在操作状态下电子导电的厚度至多为100 μm 的多孔层。

2、根据权利要求1所述的燃料电池，其中该电子导电层在操作状态下具有10-20 μm 的厚度。

3、根据权利要求1或2所述的燃料电池，其中所述电子导电层(7)包括镍/氧化镍层。

4、根据权利要求1或2所述的燃料电池，其中该应力补偿层设置有从基板延伸到电子导电层的多个孔的规则图形，所述孔具有最大为1mm的内口径。

5、根据权利要求4所述的燃料电池，其中所述孔为六边形。

6、根据权利要求1或2所述的燃料电池，其中所述应力补偿层具有的孔隙率最大为40%。

7、一种制备阳极支撑燃料电池的方法，包括制备阳极支撑层并在其上施加阳极和电解质、在其上施加阴极层、接着烧结这样得到的组件，阳极支撑层的制备包括未处理基板的准备、将阳极层和电解质

施加其上、将应力补偿层施加到所述基板的远离所述阳极层的面上，其特征在于：施加的所述应力补偿层在所述基板上无中断地延伸，并且在烧结之后将电子导电多孔层施加其上，此后对该基板和施加到其上的所述层进行烧结处理。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中所述烧结处理在 1300-1400℃下进行。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中通过丝网印刷将所述应力补偿层施加到所述基板上。

10、根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中所述应力补偿层具有最大尺寸 1mm 延伸通过所述层的孔。

阳极支撑燃料电池

本发明涉及一种包括阳极支撑层、阳极层、电解质层和阴极层的阳极支撑燃料电池，所述阳极支撑层在与所述阳极层相对的侧面上设置有应力补偿层。

在 WO 01/43524 中公开了这种类型的燃料电池。这种燃料电池由具有不同膨胀系数的不同材料层组成。作为在阳极基板中发生的化学反应的结果，在电池中温度的适度变化和体积变化的过程中，存在着后者扭曲的风险。这使得电池堆的制备特别困难；这种电池的可变形性和机械强度如此低，从而伸（lurgig）直将不可避免地导致破裂。

为了避免这个主要在阳极支撑层的第一烧结过程中发生的问题，在 WO 01/43524 中建议应用一种应力补偿层。该应力补偿层在阳极支撑层的一个面上，该面与提供阳极的阳极支撑层的面相对。通过使其机械和收缩特性基本上与电解质层的特性相同，能够很大程度上避免扭曲。

然而，在燃料电池的操作过程中没有障碍的发生是重要的。这就是说必须可能地没有障碍地输送气体和电子。

为了这个目的，在上述 PCT 申请中提议在应力补偿层中制作气体能够移动通过的相对大的孔。所述孔也用作集流体的接触加压点。必须通过这些孔来输送气体。在所述孔之间存在相对大的距离，该距离根据相对于气体进入点的位置而变化。该部分的应力补偿层是能渗透气体的。

这意味着对所述应力补偿层相对于燃料电池的其它部分，并且特别是相对于所述集流体的精确定位施加了严格的要求。考虑到不精确，这意味着集流体延伸通过的应力补偿层中的孔必须制备得相对较

大。

制备这种应力补偿层的方法是复杂的。从阳极支撑层开始，有人提议在其上遮掩某些区域，然后以某种方式或其它方式设置该应力补偿层，然后再烧结该组件。

作为孔之间距离长的结果，存在着不再能够确保在阳极处的气体、离子和电子的均匀分布的缺点。这在如果支撑基板相对较薄的情况下将特别地适用。为了尽可能地减少用于这种电池的材料的成本，该目的是针对于相对较薄的部件。

本发明的目的是避免上述缺点以及提供一种阳极支撑燃料电池，采用所述电池，在一个方面，避免了上述提及的问题和阳极支撑层可能的扭曲，并且在另一方面，可以以简单的方式来制备以及保证离子和电子的更加均匀的分布。

采用上述阳极支撑燃料电池实现了该目的，其中所述应力补偿层是没有实质中断地延伸的多孔层，并且在所述应力补偿层远离所述阳极支撑层的一侧设置一个在操作状态下电子导电的厚度至多为100 μm 的多孔层。。

根据本发明，在应力补偿层中不再具有相对较大的孔，但是该层连续地延伸。该应力补偿层具有大量相对较小的孔，并且优选该孔的最大直径为1mm。更具体地，直径(转换成与圆形孔相关)大约为0.4mm。这种相对较小的孔具有任何想象的形状，但是根据本发明优选实施例该孔为六边形。限制孔之间的距离以使得不会发生上述的特别是在薄层的情况下的不均匀分布的影响。特别是，相邻孔之间的距离，也就是说孔之间的“壁厚”少于1mm以及更特别地大约为0.3-0.5mm，以及根据一个特别优选的实施例大约为0.4mm。令人惊奇的是，已经发现当使用这种结构的应力补偿层时，可以避免燃料电池扭曲的发生。采用根据本发明的应力补偿层，能够使气体输入到电解质的距离保持得尽可能的小。该距离优选小于800 μm 。

该应力补偿层优选为氧化锆层。

通过将另一个电子导电多孔层施加到应力补偿层上,对于实际的集流体来说不再需要将其直接与应力补偿层或阳极接触。起辅助集流体作用的这种多孔电子导电层,在应用时优选为最大为 $100\mu\text{m}$ 以及更特别的大约为 $50\mu\text{m}$ 的相对较小厚度的镍/氧化镍层。这使得在烧结和还原(reduction)之后,层厚大约为 $10\text{-}20\mu\text{m}$ (镍)。作为使用这种另一个电子导电层的结果,可以适当地增加透过应力补偿层的接触点的数量。这种多孔层的孔隙尺寸优选为 $0.2\text{--}0.6\mu\text{m}$ 之间,并且更具体地大约为 $0.4\mu\text{m}$ 。

组成燃料电池的各种组分可以是本领域中公知的所有组分。这也适用于制备燃料电池的方法。通常,首先在相对较高的温度下烧结阳极(包括支撑和电解质),此后设置阴极,然后在稍微低的温度下烧结它。然而,能够在更多的步骤下或更少的步骤下制备本发明所述的燃料电池或电化学电池。当以上述方式制备电化学电池时,在提供阳极支撑层以及在其上施加阳极层、任选的辅助层和电解质后,将应力补偿层施加到阳极基板的另一侧上。根据本发明,通过印刷技术特别是通过丝网印刷技术进行该施加。通过该方法,能够制备具有很薄的层厚的很小孔的很有规则分布的图案。而且,实施这种丝网印刷技术特别简单,并且不再需要遮掩阳极基板的某些部分等。在使用某些印刷技术或其它技术施加所述应力补偿层后,然后施加了氧化镍层或其它层,该氧化镍层或其它层在烧结后是多孔的并且是电子导电的。然后可以在大约 1400°C 的温度下烧结上述组件。当然,从阳极支撑层开始,还能够在一定程度上改变施加各种层的顺序。

在应力补偿层中可以通过丝网印刷获得的小孔的形状可以是本领域当前公知的任何形状。优选,在规则的蜂巢形格式中产生各种特点。

已经发现,采用上述的电池可以解决阳极支撑层的扭曲问题,同

时,在另一方面,采用简单的制备方法可以容易的获得电池部件的组合并且保证了气体、电子和离子在阳极支撑层上的均匀分布。

将参照附图中示出的一个说明性实施例更加详细地解释本发明。在图中:

图 1 示出根据本发明的阳极支撑燃料电池的各种层的横截面概略图;和

图 2 示出直接将其施加到阳极基板上之后应力补偿层的平面图。

在图 1 中根据本发明的燃料电池用 1 表示。采用 1 代表整个的该燃料电池并且该燃料电池由阳极支撑层 2 组成。该阳极基板可以由任何本领域公知的材料制成,例如多孔 NiO/YSZ。

在阳极支撑层 2 上施加实际的阳极(辅助)层 3。当然,可以省略该层 3。采用 4 表示电解质层。在电解质层 4 上施加采用 5 表示的阴极。这仅仅是概略的,并且该阴极可以由大量的层组成。

该阳极支撑层 2 在另一侧设置有应力补偿层 6。该应力补偿层制备成没有大孔并且例如通过丝网印刷将其施加到阳极支撑层 2 上。可以在丝网印刷过程中制得具有直径(以圆为基础)为 1mm 或更小的很小的孔。该应力补偿层优选由与层 4 的材料的性能相对应的具有热性能和机械性能的材料组成。这就是说,如果在加热或冷却或在化学反应过程中在基板 2 和层 4 之间产生应力,在基板 2 和层 6 之间将会产生正好相同的应力,作为其结果,避免了所述基板的扭曲。

将多孔电子导电层如氧化镍层,施加到层 6 上,该氧化镍层在烧结和还原后转变成多孔镍。在施加时,这种层的厚度小于 100 μm ,优选大约为 50 μm ,从而烧结后得到 10-20 μm 的层厚。

层 6 的孔隙率优选为 40%。

当然,在上述燃料电池的制备过程中产生的具有特殊性能的部件或一起采用的各种部件也落在本发明的范围内。也就是说,请求保护一种由设置有根据本发明的应力补偿层,结合了施加到其上的所述电

子导电层的阳极支撑电池组成的组件，并且不论所述应力补偿层和电子导电层是在未处理状态还是在烧结状态下。

高度概略性表示的集流体挤压到层 7 上。

图 2 示出通过丝网印刷将其施加到层 2 上的层 6 的平面图。从该图中可以清楚地看到具有很规则的六边形图案的孔延伸通过层 6，该层 6 将基板 2 和层 7 连接。

尽管参照一个优选实施例已经如上述描述了本发明，可以理解可以在不超出如权利要求中所述本发明的范围的情况下作出大量的修改。

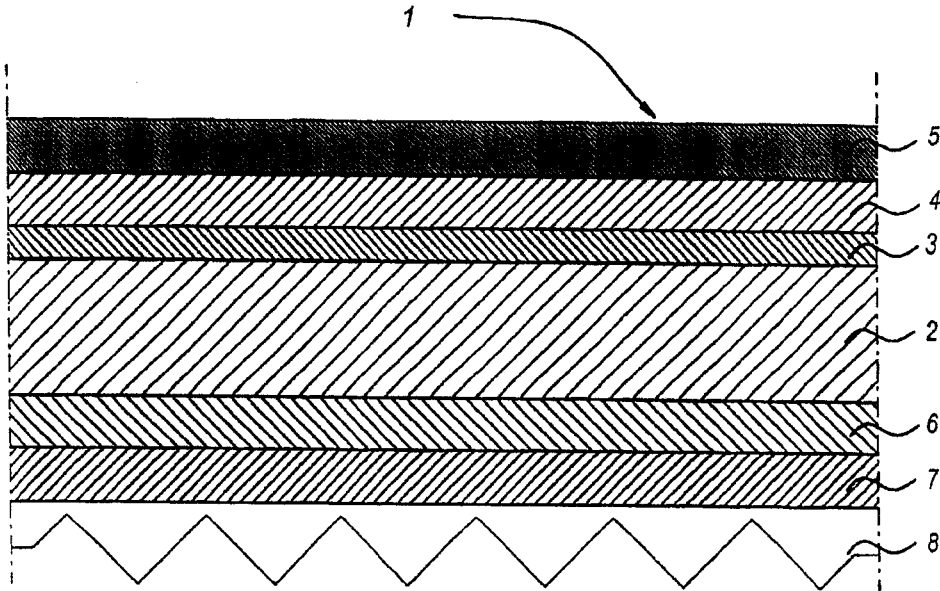


图1

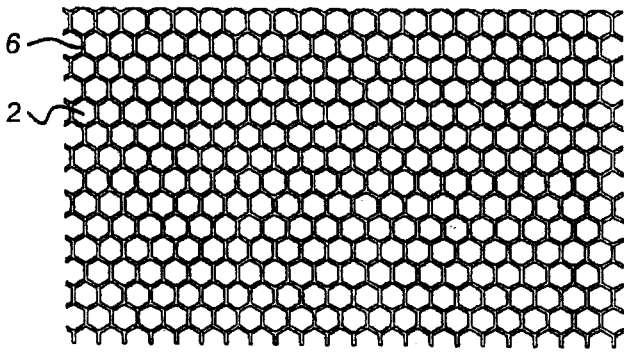


图2