(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102217125 B
(45)授权公告日 2014.04.23

(21)申请号 200980145813.7
(22)申请日 2009.10.09
(30)优先权数据
2008905267 2008.10.09 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.05.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2009/001335 2009.10.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/040182 EN 2010.04.15
(73)专利权人 塞拉米克燃料电池有限公司
地址 澳大利亚维多利亚
(72)发明人 M·R·沃茨 S·D·K·阿马拉辛格 J·G·拉夫
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李帆
(51)Int.Cl.
H01M 8/00(2006.01)
H01M 8/10(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01M 8/12(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2006-344543 A,2006.12.21,
WO 2008/023805 A1,2008.02.28,
US 2006/0166070 A1,2006.07.27,
审查员 王兴娟

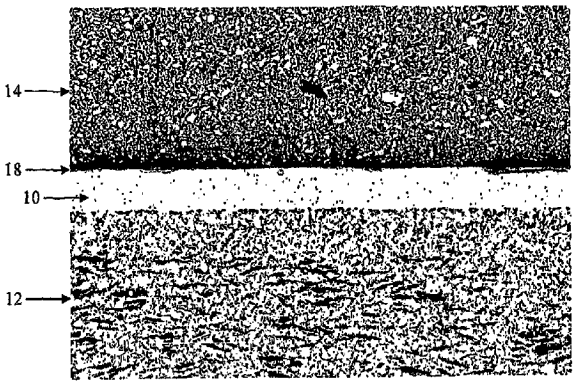
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件及其制备方法

(57)摘要

一种固体氧化物燃料电池(SOFC)或SOFC子部件,包含YSZ固体氧化物电解质层(10)、LSCF阴极层(14)和在电解质层和阴极层之间包含至少氧化锆和氧化铈的混合相层(18),阴极层与混合相层直接接触,除了在混合相层中,没有氧化铈在阴极层和电解质层之间。一种形成SOFC或子部件的方法,包括在电解质层(10)上施加氧化铈层、加热电解质和氧化铈层以形成混合相层(18)以及在施加阴极层(14)之前从混合相层表面移除过量的氧化铈。



CN 102217125 B

1. 一种制备固体氧化物燃料电池子部件的方法，该固体氧化物燃料电池子部件包含具有适于在其上接受阴极材料层的第一侧和与第一侧相对的适于在其上接受阳极材料层的第二侧的 YSZ 固体氧化物电解质材料层，该方法包括步骤：

在电解质材料层的第一侧上提供氧化铈层；

将在其上具有氧化铈的电解质材料进行加热以在电解质材料层的第一侧上形成包含至少氧化锆和氧化铈的混合相的混合相层；

其特征在于在 1150-1450℃的温度下进行加热步骤，且过量氧化铈保持在混合相层的表面上；

且在于移除过量的氧化铈。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在与向电解质材料的第一侧施加氧化铈层的同时进行加热。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中在向电解质材料的第一侧施加氧化铈层之后进行加热。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中形成混合相层的加热是到在约 1400℃的温度。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中电解质材料层在其第二侧具有阳极材料层。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中形成混合相层的加热是在 1300℃至 1450℃的温度。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中移除过量的氧化铈包括机械地刮削或研磨该混合相层的表面。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法，其中该方法还包括在移除过量的氧化铈之后将阴极材料层沉积至混合相层上以形成固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件的步骤，其中阴极材料与混合相层直接接触。

9. 固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其是通过根据权利要求 8 的方法形成的。

10. 根据权利要求 9 的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中混合相层的厚度为 1 至 5μm。

11. 根据权利要求 9 的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中在远离电解质层的混合相层表面处的锆的摩尔份数为 0 至 0.26。

12. 根据权利要求 9 的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中在从远离电解质层的混合相层表面的 0.05-0.2μm 的深度处混合相层中的 Zr ： Ce 摩尔比为 0.3 ： 1 至 0.55 ： 1。

13. 根据权利要求 9 的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中在从远离电解质层的混合相层表面的 0.7-0.9μm 的深度处混合相层中的 Zr ： Ce 摩尔比为 2 ： 1 至 3 ： 1。

14. 根据权利要求 9 的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中混合相层中的氧化铈掺杂有 Y、Sm、Gd、Nd、Pr、La 和 Tb 中的一种或多种。

固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 固体氧化物电解质材料层的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 或 SOFC 子部件，及其制备方法。

背景技术

[0002] 在 SOFC 中，在固体氧化物电解质材料层的第一侧上提供阴极材料层，且在固体氧化物电解质材料的相对的第二侧上提供阳极材料层。YSZ 是用于这种目的的固体氧化物电解质的一种形式。然而，在阴极材料和 YSZ 电解质材料之间可发生有害的反应，这导致在两者之间电绝缘相的形成。这些绝缘相可影响 SOFC 的稳定性和功率密度。例如，采用包含镧和锶的高性能阴极材料，可形成的绝缘相包含镧与锆的氧化物和 / 或锶与锆的氧化物，其包括 $LaZrO_3$ 和 $SrZrO_3$。

[0003] 绝缘相可在 SOFC 的使用期间形成，但是问题主要产生于 SOFC 制造期间，特别是在制备在下面讨论的阳极 - 支撑的 SOFC 所需的高温条件下。

[0004] 为了减缓绝缘相的形成，已提出在阴极材料层和 YSZ 电解质材料层之间提供反应阻挡层，以防止或至少减少绝缘相的形成。在 SOFC 制造期间，在将阴极材料施加到电解质材料之前施加反应阻挡层。可将在电解质层的第一侧上具有反应阻挡层前体材料的电解质材料任选地与在第二侧上的阳极前体材料一起在合适的温度例如约 1200℃至 1500℃下烧结。随后可将阴极材料层施加至所形成的反应阻挡层上，并且通常在较低的温度下再次烧结部件以提供 SOFC。

[0005] 提出的合适的反应阻挡层包含掺杂的氧化铈 CeO_2（采用氧化钇 (Y_2O_3)、氧化钐 (Sm_2O_3) 或氧化钆 (Gd_2O_3) 掺杂），因为在掺杂的氧化铈和阴极之间不存在有害的反应。然而，氧化铈在所使用的升高的温度下难以烧结成一致坚韧的膜，因为氧从晶格中产生并且氧化铈和掺杂剂离子扩散入 YSZ 电解质，而在氧化铈反应阻挡层中留下空穴。在反应阻挡层中的这些内部空穴，其可处于从约 5 至 10 微米厚的范围，导致差的电池性能。相应地，反应阻挡层造成 SOFC 不可靠。

[0006] 使氧化铈迁移的问题最小化的一种方式是在阳极和 YSZ 电解质在高温下（在从约 1200℃至 1500℃的范围）一起共烧后施加氧化铈。然后可在电解质材料层上于较低的温度下在额外的烧制步骤中烧结所施加的掺杂氧化铈。然而，由于 SOFC 制造相关的较高成本，额外的烧制步骤是不期望的。

[0007] 相应地，需要性能优于上述的反应阻挡层和在 YSZ 电解质上提供该反应阻挡层的方法。

发明内容

[0008] 根据本发明的第一方面，提供了制备包含 YSZ 固体氧化物电解质层和阴极层的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件的方法，该方法包括步骤：

[0009] 提供具有第一侧和与第一侧相对的第二侧的 YSZ 固体氧化物电解质材料；

[0010] 在电解质材料的第一侧上形成包含至少氧化锆和氧化铈的混合相的混合相层；以及

[0011] 在混合相层的表面上沉积阴极材料以在电解质材料的第一侧上形成阴极层；

[0012] 其中阴极材料与混合相层直接接触。

[0013] 又根据本发明的第一方面，提供了包含 YSZ 固体氧化物电解质层和阴极层的固体氧化物燃料电池或固体氧化物燃料电池子部件，其中：

[0014] 电解质层具有第一侧和与第一侧相对的第二侧；

[0015] 在电解质层的第一侧上提供包含至少氧化锆和氧化铈的混合相的混合相层；以及

[0016] 在混合相层上提供与其直接接触的阴极层。

[0017] 术语“至少氧化锆和氧化铈的混合相”是指氧化铈（和任何氧化铈掺杂剂离子）以固溶体形式结合入氧化锆（ZrO_2）晶格结构中。氧化铈被认为在 YSZ 电解质材料的第一侧的表面处以和氧化钇（Y_2O_3）掺杂剂结合入氧化锆基体相同的方式结合入氧化锆基体，而后者倾向于稳定氧化锆基体。

[0018] 术语“阴极材料与混合相层直接接触”或其等同物例如“在混合相层上提供与其直接接触的阴极层”是指阴极材料和混合相在其间没有与自由氧化铈的接触。即，在电解质层和阴极材料层之间存在的全部氧化铈都在混合相中。

[0019] 因此，所得的反应阻挡层包含仅氧化锆和氧化铈（和任何掺杂剂离子）的混合相，而不单是氧化铈。相应地，先前由在 SOFC 中包含氧化铈层所提出的问题得到减轻，因为本发明的 SOFC 或 SOFC 子部件并不具有在其中可形成空穴的氧化铈层。因此，通过本发明形成的混合相层能有效地充当防止或至少减少在阴极和 YSZ 电解质之间的绝缘相形成的阻挡层，并且不有害地影响 SOFC 的性能。

[0020] 在一个实施方案中，形成混合相层包括向电解质材料的第一侧施加氧化铈层和加热在电解质材料上的氧化铈。

[0021] 可通过例如等离子喷涂、冷喷涂或溅射氧化铈至 YSZ 电解质表面上而施加氧化铈。在其它的实施方案中，可通过喷涂、旋涂和浸涂向 YSZ 电解质表面施加氧化铈的溶胶－凝胶或盐溶液或者氧化铈的悬浮纳米颗粒的稀溶液。所施加的涂层可以是微米或亚微米数量级的厚度。可替代地，可以以如下更详细地描述的带材（tape）、粉末或浆料或糊料的形式施加氧化铈。

[0022] 用于形成混合相层的上述加热可以与向电解质材料的第一侧施加氧化铈层同时发生或在其后发生。氧化铈进入氧化锆基体的扩散或其它结合（和可能在电解质中的一些氧化钇和／或存在的氧化铈掺杂剂离子）发生在约 1150℃下。相应地，可将电解质加热到至少 1150℃，优选到至少约 1200℃以促使至少氧化锆和氧化铈的混合相的形成。

[0023] 在优选的实施方案中，YSZ 固体氧化物电解质材料在该电解质材料的第二侧上具有固体氧化物燃料电池的阳极材料。在这种情况下，可有必要将结构加热到形成混合相层的至少约 1300℃，例如 1300℃至约 1450℃的温度下，以烧结阳极材料并将层接合至一起。合适的阳极材料是镍－氧化锆金属陶瓷。

[0024] 优选地，以在平面 SOFC 中所使用的薄平片形式提供 YSZ 电解质层。然而，在本发明中可使用的其它形状的固体氧化物 YSZ 电解质材料包含例如管状电解质层。能对电解质

材料进行成形直到将其烧制和固化，并且可以浆料形式施加至阳极材料层上，该阳极材料层充当阳极支撑层，用于在本发明的方法实施之前或之后的与其共烧制。两种部件（即电解质和阳极）由此而结合，并且可向由加热氧化铈层产生的混合相层施加阴极材料。对于管状燃料电池，可挤压电解质材料到管状阳极层上或将其与管状阳极层共挤压至所需的管状结构。

[0025] 在一些实施方案中，本发明的方法阳极材料层没有在电解质层的第二侧上的适当位置的情况下实施。然而，这不是期望的，因为如果根据本发明在阳极层上提供 YSZ 固体氧化物电解质材料，燃料电池的制造会更有效，因为在第一侧上将氧化铈扩散或以其它方式结合入电解质材料的表面中的加热步骤随后被用于一层一层地烧结和接合电池的那些层（阳极 / 电解质 / 混合相层）。换句话说，混合相层可通过共烧制半电池结构而形成，从而消减了制造成本。

[0026] 当阴极材料包含将以其它方式与下面的 YSZ 电解质反应以形成绝缘层的元素时，需要混合相层。当用于 YSZ 电解质时，包含元素例如镧、锶和钡的阴极材料会从混合相层中受益。这样的阴极材料包含具有下式的那些：

[0027] $A'_{1-x}A''_{x}B'_{1-y}B''_{y}O_3$

[0028] 其中 A’ 是 La；

[0029] A” 选自 Ca、Sr、Ni 和 Ba；

[0030] B’ 和 B” 每个单独地选自 Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni；

[0031] x ＝是处于从约 0 至约 0.5 的范围；以及

[0032] y ＝是处于从约 0 至约 1 的范围。

[0033] 在一个优选的实施方案中，阴极材料包含 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$（称为 LSCF 阴极材料）。

[0034] 可以以现有技术中熟知的用于向电解质材料层施加阴极材料的任何方式将阴极材料施加至混合相层，并且在那些本领域技术人员也熟知的条件下进行烧制。

[0035] 掺杂的氧化铈（有时在本文中简称为氧化铈，除非上下文语境明显需要另外表述）具有用于 SOFC 中所需的离子导电性。可在本发明中有用地采用宽泛范围的氧化铈材料，其包含具有下式的氧化铈化合物：

[0036] $M_{1-x}Ce_xO_2$，

[0037] 其中 M 是 Y、Sm、Gd、Nd、Pr、La 或 Tb 中的任何一种；以及

[0038] x 处于从约 0.8 至 0.9 的范围。

[0039] 在一个优选的实施方案中，掺杂的氧化铈由式 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 表征。

[0040] 优选地，将氧化铈施加至在其上会具有阴极的电解质材料的整个表面，因而混合相将被置于两者之间。在一些实施方案中，在其上将具有阴极的电解质的一些区域可以没有氧化铈，但这不是期望的，因为这些没有氧化铈的区域在电池使用期间可降解，从而导致差的 SOFC 稳定性。在一些实施方案中，可将阴极材料层仅施加至电解质材料层第一侧的一部分。换句话说，阴极层可小于电解质材料层的第一侧上可获得的表面。在这些实施方案中，电解质材料层的第一侧上没有阴极材料在其上的部分不需要具有在其上形成混合相层。

[0041] 通过根据本发明的方法制备的混合相层可区别于根据现有技术的提议制备的氧

化铈阻挡层，因为该混合相层具有类似于下面的 YSZ 电解质材料本身的机械性能和韧性。换句话说，混合相层的机械硬度至少基本上与（即，在约 10％以内）YSZ 固体氧化物电解质材料的硬度相同，并且混合相层的晶粒组织至少基本上与下面的固体氧化物电解质的晶粒组织相同。

[0042] 在一个实施方案中，形成混合相层的方法包含将氧化铈层与电解质共烧制以形成氧化铈和氧化锆的混合相，并且机械地从混合相层的表面移除过量的氧化铈。已经发现这是获得没有过量氧化铈的可靠混合相层的最成本有效的方法，过量的氧化铈会导致现有技术提出的问题。

[0043] 因而，根据本发明的第二方面，提供了制备包含具有第一侧和与第一侧相对的第二侧的 YSZ 固体氧化物电解质材料层的固体氧化物燃料电池子部件的方法，该方法在向电解质材料层的第一侧上施加阴极材料层之前实施，包括步骤：

[0044] 在电解质材料层的第一侧上提供氧化铈层；

[0045] 加热在其上有氧化铈的电解质材料以在电解质材料层的第一侧上形成包含至少氧化锆和氧化铈的混合相的混合相层和在混合相层上的过量的氧化铈；以及

[0046] 移除过量的氧化铈。

[0047] 该方法还可包括在移除过量的氧化铈之后在混合相层上沉积阴极材料层的步骤。因为过量的氧化铈已经被移除，阴极材料将会与混合相层直接接触。

[0048] 又根据本发明的第二方面，提供了固体氧化物燃料电池子部件，其包含：

[0049] YSZ 固体氧化物电解质层，其具有用于支撑阴极材料层的第一侧和与第一侧相对的第二侧；以及

[0050] 在电解质材料层的第一侧上包含至少氧化锆和氧化铈的混合相的混合相层；

[0051] 其中除了在所述混合相中，在电解质材料层的第一侧上没有其它氧化铈。

[0052] 根据本发明的第一方面的 SOFC 或 SOFC 子部件或其制备方法的任选和优选的特征也可进行必要的变更以应用到本发明的第二方面，并且这些特征的公开应该得到相应地解释。

[0053] 以下描述适用于本发明的两个方面，除非从上下文语境清楚不是这样。

[0054] 混合相层的厚度可为从约 1 至约 5 微米的范围，优选约 3 微米。混合相层在其厚度中可有不同数量的氧化锆和氧化铈，以及来自 YSZ 电解质材料的氧化钇和如下更详细地描述的可能的氧化铈掺杂剂浓度。

[0055] 如上所述，当向 YSZ 电解质材料表面提供氧化铈并且加热该表面时，氧化锆和氧化铈（以及，较少程度的氧化铈中的掺杂剂离子和 / 或氧化钇）在 YSZ 固体电解质材料层的第一侧的邻接部分中形成混合相。如果过量的氧化铈（即没有与氧化锆形成混合相的氧化铈）被移除从而暴露混合相，已发现混合相不与随后施加的阴极材料反应，并提供有效的薄的混合相反应阻挡层。过量氧化铈的移除根本并不有害地影响混合相层的性能，相反提供了更坚固 (robust) 的反应阻挡层，该反应阻挡层至少基本上没有空穴且良好地粘附于下面的电解质材料。

[0056] 同样如上所述，可以以多种不同的方式向电解质材料层的第一侧提供氧化铈。在优选的实施方案中，以固体粒子例如粉末的形式施加氧化铈。可以施加松散的粉末，但优选地将其与粘结剂和溶剂混合以提供浆料或糊料。使用粘结剂的优点在于粉末操作更容易。

合适的粘结剂包含在丝网印刷喷涂和/或带材浇注(tape casting)中使用的那些,例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。用于浆料或糊料的合适溶剂包含在丝网印制、喷涂和/或带材浇注中使用的那些,例如包含水的水溶液。

[0057] 优选地,氧化铈粉末是具有PMMA粘结剂的水基浆料的形式并且包含不同的添加剂,所述添加剂包括分散剂、消泡剂、流变学改进剂或增稠剂和/或pH调节剂。浆料也可包含润湿剂。

[0058] 当制备氧化铈浆料时,浆料中装载的粉末优选地处于从5体积%至60体积%的范围,更优选地20体积%至40体积%。可使用例如高于40体积%的高体积分数,但是随着浆料中体积分数增加,任何过量的氧化铈变得难以从加热后所得的混合相层移除。在低于20体积%时,在带材浇注中采用浆料作业变得不太实际,这将在下面更详细地讨论。在浆料中装载的粉末更优选地处于22体积%至25体积%的范围。在这个范围的粉末装载的优点是:尽管氧化铈在YSZ电解质材料层的第一侧上仍然结合入氧化锆基体以形成混合相,但当加热电解质材料时,任何残余的过量氧化铈在混合相层上保持为较容易移除的松散的不良烧结涂层。在该浆料中的低粉末装载的另一个优点是与较少的粉末利用相关的成本节约。

[0059] 优选地,粉末具有约0.3微米至约2.3微米(μm)的颗粒尺寸分布,任选地具有至多约10%的具有小于0.3μm尺寸的颗粒和至多约10%的具有大于2.3μm尺寸的颗粒。可对以粉末形式施加的氧化铈进行处理以特意钝化粉末的烧结能力。包含氧化铈的细粉末可通过粗化(即减小粉末的表面积)而钝化以获得处于所需范围的颗粒尺寸分布。可通过加热粉末至约1200℃实施粗化,随后研磨该粉末。优选地,提供具有约$1m^2/g$-$10m^2/g$表面积的粉末,或将粉末进行粗化以具有约$1m^2/g$-$10m^2/g$的表面积。超过$10m^2/g$,粉末不期望地变得地难以移除。通常,粉末的表面积越高,在烧结之后过量的氧化铈越难以移除。在一个优选的实施方案中,粉末的表面积为约$3m^2/g$。

[0060] 具有约$3m^2/g$的表面积时,粉末应在约1100℃的温度下开始烧结并且在约1400℃下将具有约10%至约15%的收缩率。

[0061] 作为替代,可预制备氧化铈的固体带状物或带材并将其施加至YSZ电解质的表面。带材可通过在模具中加热包含氧化铈的粉末(或其浆料或糊料,例如如上描述的)进行预制备以促使粉末烧结和固化。优选地,以相对于模具的总体积的约20体积%至约40体积%的填充密度在模具中填充氧化铈。该范围内的填充密度提供了多孔的氧化铈带材,这就允许过量的氧化铈更容易从上述的关于浆料烧结后的表面移除。

[0062] 优选地,将在其上具有浆料或带材形式的氧化铈层的电解质材料层加热至上述的至少1150℃以在电解质材料层的第一侧上形成至少氧化锆和氧化铈的混合相。在那些在电解质的阳极侧存在阳极的实施方案中,如上所述地将电解质加热至约1300℃至1450℃的温度,以有效地将半电池结构以所需的密度接合至一起。本领域技术人员将会理解所需的密度。在一些实施方案中,对于电解质,所需的密度高于97%,优选地高于99%,而对于阳极为20%-50%。

[0063] 将烧结电池部件的加热步骤进行任何合适的时间段从而也在电解质材料层的第一侧上形成混合相层。在一些实施方案中,将加热进行至少一小时,尽管为了制备SOFC,可调整更长或更短的时间段,基于本说明书的教导这将为本领域技术人员所理解。加热可在

炉中或通过其它合适的方法进行。

[0064] 加热之后，在电解质材料层的第一侧处没有与氧化锆形成混合相层的氧化铈为过量的，并且必须在施加阴极材料之前从混合相层的表面移除。可使用任何移除过量氧化铈的合适方法。在一个优选的实施方案中，采用机械的方法，例如刮削，或者通过例如砂磨(sanding)、洗涤和/或冲刷来研磨。其它的方法包括超声处理和/或采用聚合物珠或固态CO_2(干冰)的喷砂或喷沙处理或者集水爆破，以松散或移除过量的氧化铈。在一些实施方案中，可收集过量的氧化铈用于再利用。

附图说明

[0065] 现在将参考以下附图说明本发明的优选实施方案，其意图仅为说明性的，并且其中：

[0066] 图 1 是根据现有技术提出的固体氧化物燃料电池的一部分的 SEM 图像；

[0067] 图 2 显示了从图 1 的固体氧化物燃料电池获得的功率密度曲线；

[0068] 图 3 是根据本发明的一个实施方案的固体氧化物燃料电池的一部分的 SEM 图像；

[0069] 图 4 显示了从图 3 的固体氧化物燃料电池获得的功率密度曲线；以及

[0070] 图 5 显示了根据本发明的一个实施方案制备的混合相反应阻挡层中 Zr、Y、Ce 和 Sm 的摩尔分数浓度与深度的函数关系。

具体实施方式

[0071] 图 1 是根据现有技术提出(现有技术的 SOFC)的夹在 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极 12 和 LSCF 阴极 14 之间的 YSZ 电解质 10 的 SEM 图像。为了制备图 1 的现有技术 SOFC，提供在阳极侧上具有阳极的 YSZ 电解质。通过制备包含粉末化氧化铈的浆料、浇注浆料带材以及将带材压至阳极/电解质装配体而向电解质的另一侧施加氧化铈。将所用的氧化铈掺杂为$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$。将在电解质上具有氧化铈层的阳极/YSZ 电解质装配体(即半电池)加热至约 1400℃持续约一个小时的时期。如此形成的包含烧结氧化铈的反应阻挡层 16 具有不透明的外观。

[0072] 在该处理之后，在电解质的阴极侧的反应阻挡层上沉积 LSCF 阴极材料并烧结。具有约 5 微米厚度的氧化铈的反应阻挡层 16 可从图 1 的 SEM 图像中清晰地看出在其中具有空穴/孔隙。现有技术的 SOFC 的氧化铈层可对上述电池的稳定性和功率密度具有不利的影响。

[0073] 在图 2 中显示了现有技术的 SOFC 的典型功率密度曲线。在 750℃下采用固定流量分别为 60ml/min 和 300ml/min 的天然气(NG)和空气来操作电池，其中 NG 被水汽添加剂 10％预转化和脱硫，导致 2 ： 1 的水汽与碳的比例。该曲线显示随着电流增加，电压即电池输出减小而功率密度增加。所得的功率密度与电池电阻(cell resistance)相关，该电阻因氧化铈层的不良结构而是高的。

[0074] 图 3 显示了根据本发明的实施方案的夹在 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极 12 和 LSCF 阴极 14 之间的 YSZ 电解质 10。除了层 16，该实施方案及其制备如关于图 1 的描述。

[0075] 在该实施方案中，氧化铈层 16 通过机械研磨得到完全移除，留下混合相层 18，其包含氧化铈和氧化锆以及在电解质材料表面处来自掺杂氧化铈的 Sm 和来自氧化锆的氧化

钇，向其施加阴极材料层 14 并烧结。混合相层 18 充当反应阻挡层，并具有类似于 YSZ 电解质的透明 (translucent) 外观，而厚度为约 3μm。“透明”是指当从 YSZ 电解质材料层的第一侧通过混合相层 18 和电解质层 10 观看时，阳极的底色 (underlying colour) 是清晰可见的。这不同于图 1 的实施方案，在该实施方案中氧化铈反应阻挡层 16 是不透明的并遮盖了电解质层以及阳极的底色，导致所得的无光泽的白色、奶油或珍珠的颜色。

[0076] 图 3 的 SEM 图像揭示了混合相层 18 没有空穴并且粘附到下面的电解质。通过 SIMS 测量混合相层 18 中的 Zr ： Ce 摩尔比与深度的函数关系。在图 5 中图解地示出了 SIMS 结果。发现混合相层中 Zr ： Ce 的摩尔比在表面处为约 0.21 ： 1，其通过外推图 5 中的曲线至零深度而确定。表面韧性严重地影响了在小于约 0.03 微米的深度处的数据。在约 0.1 微米的深度处，混合相层中的 Zr ： Ce 摩尔比为约 0.38 ： 1。优选地，在从约 0.05 至约 0.2 微米的深度处，混合相层中的 Zr ： Ce 摩尔比为约 0.3 ： 1 至约 0.55 ： 1。SIMS 也揭示了在约 0.8 微米的深度处的 Zr ： Ce 摩尔比为 2.46 ： 1。优选地，在约 0.8 微米的深度处，混合相层中的 Zr ： Ce 摩尔比为约 2 ： 1 至约 3 ： 1。

[0077] 采用 SIMS 的表面分析还揭示了混合相在表面的顶层（即在零微米深度处）中具有 Zr 含量。通过对 0.1 至 0.8 微米之间的区域的外推而确定的 Zr 量为在顶部表面处 Zr 的约 0.18 摩尔份数。优选地，顶部表面包含从 0 至约 0.26 摩尔份数的 Zr，而余量为 Y、Ce 和任何氧化铈掺杂剂，例如 Sm。采用 SIMS 的表面分析也揭示了如果存在 Sm，则其扩散入 YSZ 电解质比 Ce 快。这显示在图 5 中，其中在 0.7 微米深度处的混合相反应阻挡层中的 Sm 与 Ce 摩尔份数比为约 0.55，不同于如在起始氧化铈材料中使用的 0.2 的比例。当在氧化铈中使用如 Y 或 Gd 的其它掺杂剂时，关于氧化铈进入 YSZ 的相对扩散速率可能导致这些掺杂剂的不同深度浓度。

[0078] 在图 4 中显示了根据参考图 3 所描述的本发明的实施方案的 SOFC 的性能曲线。在 750℃下采用固定流量分别为 60ml/min 和 800ml/min 的天然气 (NG) 和空气来操作电池，其中 NG 被水汽添加剂 10％预转化和脱硫，导致 2 ： 1 的水汽与碳的比例。为了在根据本发明的该电池更高功率输出下维持类似的空气和燃料利用率，与现有技术的 SOFC 相比较，用于该电池的空气流量较高。

[0079] 可对比现有技术的 SOFC 和本发明的 SOFC 在 0.8V 下的功率密度。在 0.8V 下，现有技术的 SOFC 的功率密度为约 300mW/cm^2（由图 2 的曲线确定）。对于根据本发明的电池，在 0.8V 下，功率密度接近 600mW/cm^2（由图 4 的曲线确定），这是由于与混合相层 18 直接接触的阴极材料所带来的较低电池电阻。

[0080] 那些本领域技术人员将会理解，本文描述的发明易于进行这些特别描述之外的变化和改进。要理解，本发明包括所有落入其精神和范围的这些变化和改进。

[0081] 在该说明书和接下来的权利要求中，除非上下文语境另外要求，否则，词语“包含”，及其变体例如“包括”和“含有”，将会被理解为意味着包含一定的整数或步骤或一组整数或步骤，但并不排除任何其它的整数或步骤或一组整数或步骤。

[0082] 在该说明书中对任何现有技术的出版物（或由其衍生出的信息），或对任何已知事物的参考，不视为并且不应该视为对现有技术的出版物（或由其衍生出的信息）或已知事物成为该说明书所涉及工作的领域的公知常识的部分的承认或认可或任何形式的暗示。

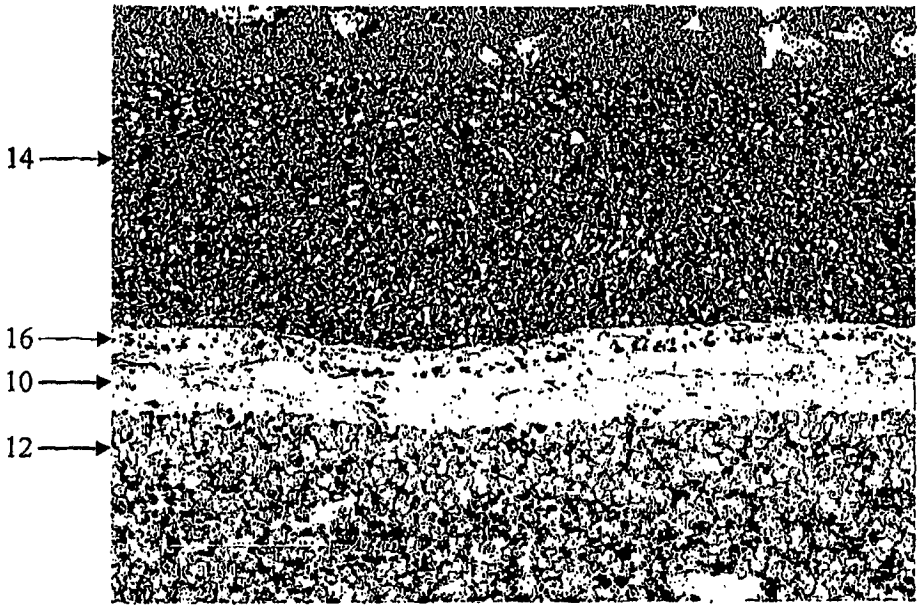

14
16
10
12

图 1

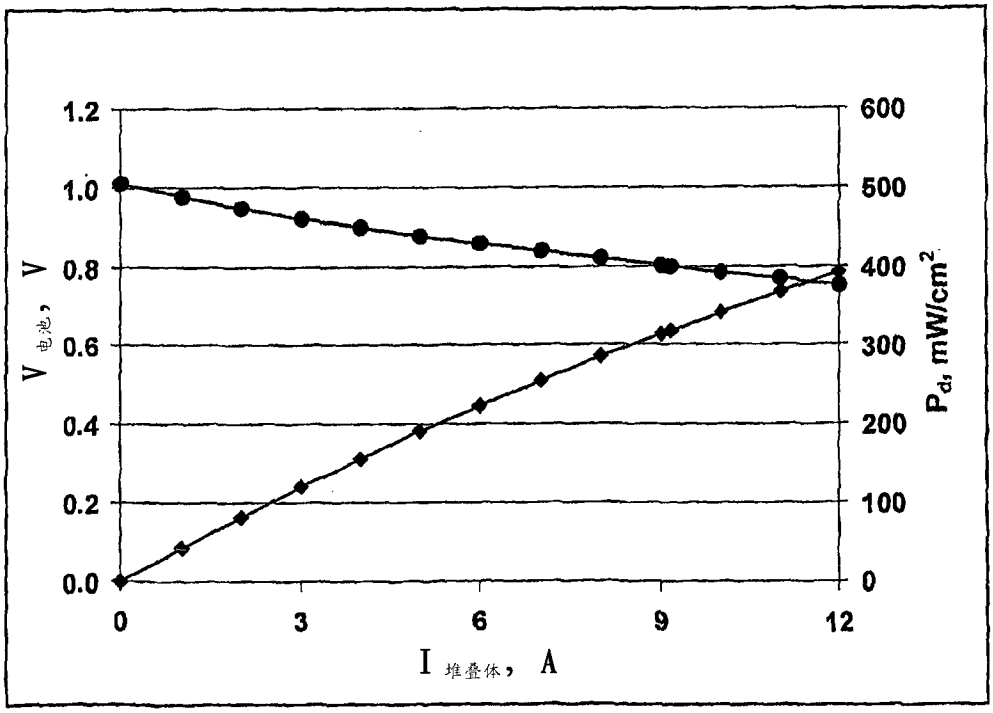

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
V 电池，V
0
3
6
9
12
I 堆叠体，A
600
500
400
300
200
100
0
Pd，mW/cm2

图 2

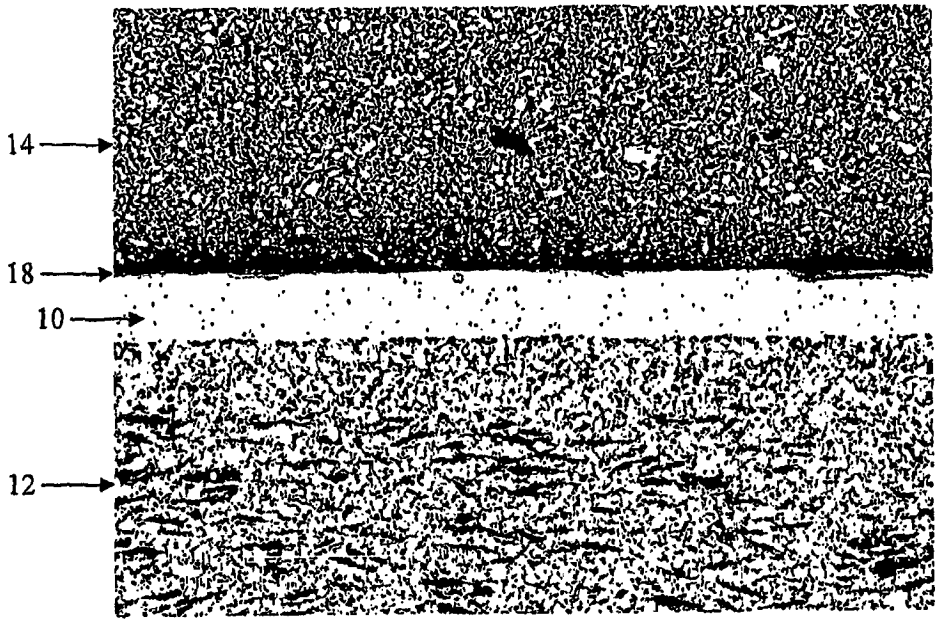

14
18
10
12

图 3

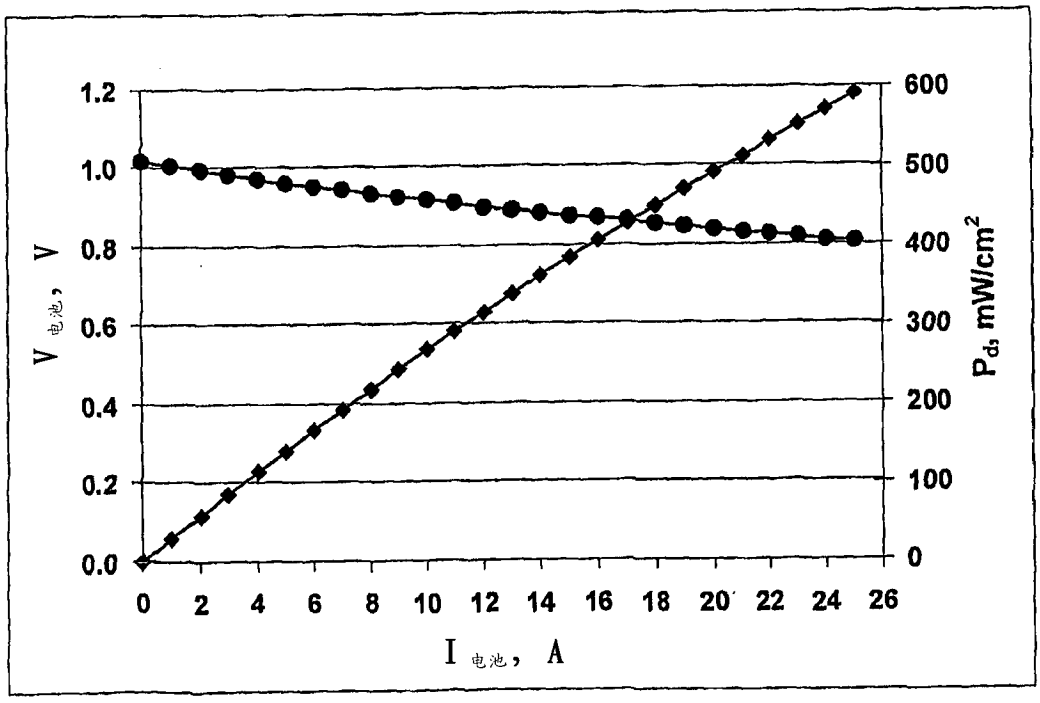

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
V 电池, V
600
500
400
300
200
100
0
Pd, mW/cm2
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26
I 电池, A

图 4

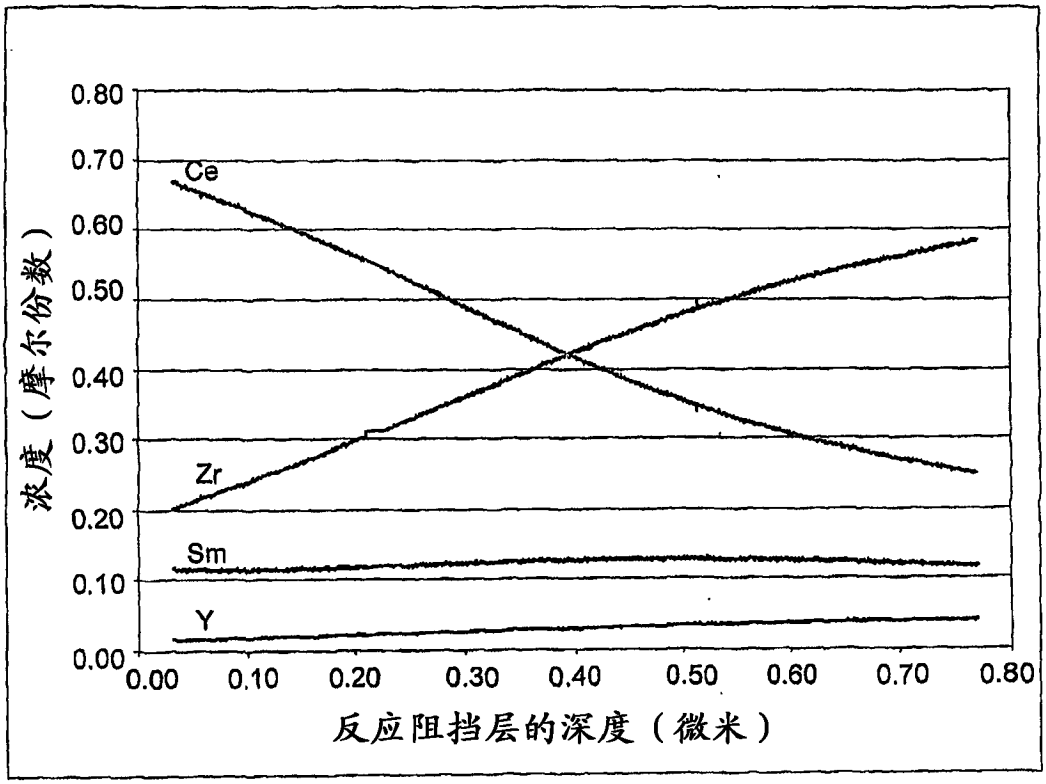

0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
浓度（摩尔份数）
Ce
Zr
Sm
Y
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
反应阻挡层的深度（微米）

图 5