

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/24 (2006.01)

B01D 63/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804019.0

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312803C

[22] 申请日 2003.2.14 [21] 申请号 03804019.0

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 14 [33] US [31] 10/078,548

[86] 国际申请 PCT/CA2003/000216 2003.2.14

[87] 国际公布 WO2003/069705 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.16

[73] 专利权人 阿尔伯达研究理事会股份公司

地址 加拿大阿尔伯达省

[72] 发明人 帕索·萨卡尔 洪桑·罗

[56] 参考文献

EP0451971A1 1991.10.16

DE19957641C1 2001.6.13

EP0896378A1 1999.2.10

US5244752A 1993.9.14

JP4-237964A 1992.8.26

JP11-226370A 1999.8.24

CN1305645A 2001.7.25

WO0186030A1 2001.11.15

审查员 马珊珊

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南 霆

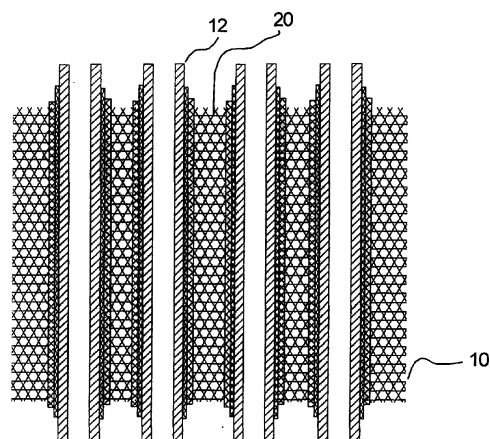
权利要求书 7 页 说明书 24 页 附图 11 页

[54] 发明名称

管状固体氧化物燃料电池组

[57] 摘要

本发明公开了一种燃料电池组，其包括连续固相基体及嵌入在基体中的管状燃料电池。每一燃料电池包括内电极层、外电极层，及夹在内、外电极层之间的电解质层。基体是足够多孔的，以允许第一反应物流经基体并流到每一燃料电池的外电极，其还具有足够的机械强度以支撑电池组中的燃料电池。燃料电池被嵌入，使得第二反应物可流经每一管状燃料电池的内侧并流到内电极层。另外，基体中还可嵌入一组管状分隔膜或一组管状膜反应器。基体材料可包括固态泡沫、金属细丝、或金属、金属陶瓷、或陶瓷纤维。



1、一种燃料电池组，包括

(a) 多个管状燃料电池，每一燃料电池包括一内电极层、一外电极层、及一夹在内、外电极层之间的电解质层；及

(b) 一连续固相多孔基体，燃料电池嵌入于其中，

其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，及第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。

2、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中基体是固态多孔泡沫。

3、根据权利要求 2 所述的燃料电池组，其中基体具有 25-95% 之间的孔隙度。

4、根据权利要求 3 所述的燃料电池组，其中基体具有 40-95% 之间的孔隙度。

5、根据权利要求 4 所述的燃料电池组，其中基体具有约 60% 的孔隙度。

6、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中内电极层是阳极、外电极层是阴极，及第一反应物是氧化剂、第二反应物是燃料。

7、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中内电极层是阴极、外电极层是阳极，及第一反应物是燃料、第二反应物是氧化剂。

8、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中燃料电池属于固体氧化物型，且基体成分包括电子或电子和离子混合传导陶瓷、金属或金属陶瓷材料。

9、根据权利要求 8 所述的燃料电池组，其中基体材料选自由下述材料构成的组：锰酸锶镧、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 、不锈钢 316 和 316L、镍-三氧化二钇稳定的氧化锆、掺镍的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铈金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英科耐尔钢及任何高温合金、铁素体钢、SiC 及 MoSi_2 。

10、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中至少一燃料电池的直径在 $10\mu\text{m}$ 到 $5000\mu\text{m}$ 的范围内。

11、根据权利要求 10 所述的燃料电池组，其中至少一燃料电池的内电极层使用电泳沉积、金属电沉积及复合材料电沉积方法之一进行制作。

12、一种制作燃料电池组的方法，包括：

(a) 制作多个管状燃料电池，每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层；

(b) 在燃料电池上涂上具有包括基体材料的成分的浆体，基体材料在烧结基础上可变成连续固相多孔基体；

(c) 堆积燃料电池，使得每一燃料电池的浆体涂层与邻近的燃料电池的浆体涂层接触；及

(d) 烧结已涂覆并堆积好的燃料电池，以使基体凝固并使燃料电池嵌入于基体内，

从而制作一燃料电池组，其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并

流到其内电极层。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中制作燃料电池的步骤包括：首先使用选自电泳沉积、金属电沉积及复合材料电沉积构成的组的方法在易燃沉积阴极上形成一内电极层，接着通过电泳沉积在内电极层上形成一电解质层，接着在电解质层上形成一外电极层，并接着应用使沉积阴极燃烧的烧结步骤。

14、根据权利要求 12 所述的方法，其中浆体中的基体材料选自下述材料构成的组：锰酸锶镧、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 、不锈钢 316 和 316L、镍-三氧化二钒稳定的氧化锆、镍及掺杂的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铈金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英科耐尔钢及任何高温合金、铁素体钢、SiC 及 MoSi_2 。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中浆体还包括发泡剂，从而在所选择的热处理的基础上，可形成固态多孔泡沫基体。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其中浆体还包括易燃粒子，其在所选择的热处理的基础上燃烧以在基体中形成气孔。

17、根据权利要求 14 所述的方法，其中浆体还包括易燃粒子，其在所选择的热处理的基础上燃烧以在基体中形成气孔。

18、根据权利要求 12 所述的方法，其中在燃料电池上涂上浆体并堆积燃料电池的步骤包括：将燃料电池堆积在一蓄电池壳中，接着向蓄电池壳内添加浆体使得蓄电池壳内的燃料电池浸入在浆体中。

19、根据权利要求 12 所述的方法，其中在燃料电池上涂上浆体并堆积燃料电池的步骤包括：涂覆每一燃料电池，接着在堆积前在燃

料电池之间放置易燃隔离物。

20、根据权利要求 12 所述的方法，其中在燃料电池上涂上浆体并堆积燃料电池的步骤包括：涂覆每一燃料电池，接着在堆积前在燃料电池之间放置金属隔离物，其在烧结后保留以用作电流集电极和燃料电池组中的机械支撑。

21、根据权利要求 12 所述的方法，其中在燃料电池上涂上浆体并堆积燃料电池的步骤包括：涂覆燃料电池，接着将涂覆后的燃料电池放置在软片上，接着处理该软片使得燃料电池被安排成想要的电池组结构。

22、一种制作燃料电池组的方法，包括：

(a) 制作多个管状燃料电池，每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层；

(b) 在电池组结构中安排多个易燃元件，接着将易燃元件浸入浆体中，浆体具有包括基体材料的成分，基体材料在烧结基础上可变成固态电子或电子和离子混合传导多孔基体；

(c) 烧结浆体及易燃元件从而形成基体，易燃元件燃烧从而在基体中产生多个通道；及

(d) 将至少一燃料电池插入至少一通道；

从而制作一燃料电池组，其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。

23、根据权利要求 22 所述的方法，还包括：对于至少一燃料电池，(e) 在燃料电池和基体之间的通道内添加结合剂，接着烧结浆体使得燃料电池被牢固地嵌入在基体中。

24、一种制作燃料电池组的方法，包括：

(a) 制作多个管状燃料电池，每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层；

(b) 在易燃模板材料中嵌入燃料电池；

(c) 将模板材料与浆体一起浸渍，浆体具有包括基体材料的成分，基体材料在烧结基础上可变成连续固相多孔基体；及

(d) 烧结浆体浸渍过的模板材料，使得模板材料燃烧并形成基体；

从而制作一燃料电池组，其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。

25、根据权利要求 24 所述的方法，其中燃料电池在烧结前嵌入模板材料中。

26、根据权利要求 24 所述的方法，其中燃料电池和结合剂在烧结后嵌入基体中，接着对足以将燃料电池粘结到基体的结合剂施加热处理。

27、根据权利要求 24 所述的方法，其中模板材料选自由下述材料构成的组：海绵、碳毡、及石墨毡。

28、一种流体分隔装置，包括：

(a) 多个管状流体分隔隔膜组件，每一组件包括多孔分隔层和与分隔层邻近接触的多孔支撑层，其中分隔层的孔隙度根据将被分隔的流体进行选择；及

(b) 一连续固相多孔基体，组件嵌入于其中，

其中未分隔的流体可流经基体或至少一组件的内侧之一，通过分隔层而分隔于未分隔的流体的分开的流体可流经基体及至少一组件的内侧中的另一个。

29、根据权利要求 28 所述的流体分隔装置，其中分隔层具有 0.5-100 μm 之间的厚度。

30、根据权利要求 29 所述的流体分隔装置，其中分隔层具有 0.5-30 μm 之间的厚度。

31、根据权利要求 28 所述的流体分隔装置，其中分隔层的平均气孔大小在 0.05-10 μm 之间。

32、根据权利要求 31 所述的流体分隔装置，其中支撑层的平均气孔大小大于或等于分隔层的平均气孔大小。

33、根据权利要求 28 所述的流体分隔装置，其中支撑层和分隔层的成分包括选自由下述材料构成的组的一种或多种材料： Al_2O_3 、氧化锆、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、粘土、莫来石、 Al_2O_3 -氧化锆合成物及 TiO_2 。

34、根据权利要求 28 所述的流体分隔装置，其中基体为固态多孔泡沫。

35、根据权利要求 34 所述的流体分隔装置，其中基体成分包括选自由下述材料构成的组的一种或多种材料： Al_2O_3 、氧化锆、 Al_2O_3 -氧化锆合成物、钢、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、粘土、莫来石及 TiO_2 。

36、根据权利要求 35 所述的流体分隔装置，其中基体被涂覆上 TiO_2 光触媒涂剂。

37、根据权利要求 28 所述的流体分隔装置，其中分隔层为膜反应器分隔隔膜并具有包括有影响可流经装置的流体的一种或多种化学反应的转化率或选择性的材料的成分。

38、根据权利要求 37 所述的流体分隔装置，其中膜反应器分隔隔膜具有包括选自 Pd 和 Sr-Fe-Co-O 构成的组的材料的成分。

39、根据权利要求 38 所述的流体分隔装置，其中膜反应器分隔隔膜具有包括 Pd 的成分，且其具有 0.5-10 μm 之间的厚度。

40、根据权利要求 38 所述的流体分隔装置，其中膜反应器分隔隔膜具有包括 Sr-Fe-Co-O 的成分，且其具有 0.5-50 μm 之间的厚度。

41、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中基体包括金属细丝。

42、根据权利要求 1 所述的燃料电池组，其中基体包括金属、陶瓷或金属陶瓷绒。

管状固体氧化物燃料电池组

技术领域

本发明总体上涉及流体隔离层组、膜反应器组、及管状固体氧化物燃料电池组。

背景技术

通常，固体氧化物燃料电池（SOFC）包括一对由陶瓷固相电解质分隔的电极（阳极和阴极）。为在这样的陶瓷电解质中获得足够的离子电导性，SOFC 在提高的温度下工作，通常在约 1000℃的级别。在典型的 SOFC 电解质中的材料是完全密集（非多孔）的氧化钇稳定的氧化锆（YSZ），其在高温下是极好的带负电的氧（氧化物）离子的导体。典型的 SOFC 阳极由多孔镍/氧化锆金属陶瓷制成，而典型的阴极由掺镁的锰酸镧（LaMnO₃）或掺锶的锰酸镧（也被称作锰酸锶镧（LSM））制成。在工作中，在阳极上通过的燃料流中的氢或一氧化碳（CO）与通过电解质传导的氧化物离子反应以产生水和/或 CO₂ 及电子。电子经外电路从阳极传递到燃料电池的外面，经过电路上的负载，并回到阴极，在阴极来自空气流的氧接收电子并被转化为氧化物离子，其被注入电解质中。SOFC 发生的反应包括：

阳极反应： $\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

$\text{CO} + \text{O}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

$\text{CH}_4 + 4\text{O}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$

阴极反应： $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^-$

已知的 SOFC 设计包括平面及管状燃料电池。申请人自己的 PCT 申请 PCT/CA01/00634 公开了一种通过电泳沉积（EPD）制作管状燃料电池的方法。燃料电池包括多个同心层，即内电极层、中间电解质层、和外电极层。内电极层和外电极层可分别合适地作为阳极和阴极，在这种情况下，燃料可通过使其通过管而提供给阳极，空气可通过使其

在管的外表面上通过而提供给阴极。

大家还知道,可将多个管状燃料电池安排成一行或(“组”)以增加电输出。用于将相对大直径($\geq 5\text{ mm}$)的厚壁管状燃料电池堆积在一起的设计已经提出,其中管状燃料电池实质上是自我支撑的;例如,将大直径管状燃料电池堆积成格状模式并使用镍毡(felt)隔离物使燃料电池互相连接起来。这个及其他用于大直径自我支撑管状燃料电池的现有设计均不是特别适于小直径燃料电池($\leq 5\text{ mm}$),特别是当这样的小直径燃料电池被安排成紧紧排列的列时。因此,需要提供一种改进的电池组设计,其使多个管状燃料电池特别是小直径管状燃料电池能够紧密布置。

发明内容

根据本发明的一个方面,提供了一种燃料电池组,其包括多个嵌入在连续固相多孔基体中的管状燃料电池。基体可以是电子或混合(电子和离子)导体。每一燃料电池包括一内电极层、一外电极层、及一夹在内、外电极层之间的电解质层。第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层,及第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。基体可以是固态多孔泡沫,并可具有25-95%之间的孔隙度。另外,基体可由金属丝、或金属、陶瓷或金属陶瓷绒。

燃料电池可以是固体氧化物型,在这种情况下,基体的成分可包括电子或混合传导材料。特别地,基体材料可选自由下述材料构成的组:锰酸铈镧、掺杂的 LaCrO_3 (如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$)、不锈钢316和316L、镍-三氧化二钒稳定的氧化锆、掺镍的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铈金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英科耐尔(Inconel)钢及任何高温合金、铁素体钢、 SiC 及 MoSi_2 。至

少一燃料电池的直径可以在 $10\mu\text{m}$ 到 $5000\mu\text{m}$ 的范围内。内电极层可以是阳极，而外电极层是阴极，在这种情况下，第一反应物是氧化剂，而第二反应物是燃料。至少一燃料电池的内电极层使用电泳沉积、金属电沉积及复合材料电沉积方法之一进行制作。

根据本发明的另一方面，提供了一种制作燃料电池组的方法，包括：

(a) 制作多个管状燃料电池，每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层；

(b) 在燃料电池上涂上具有包括基体材料的成分的浆体，基体材料在烧结基础上可变成连续固相多孔基体；

(c) 堆积燃料电池，使得每一燃料电池的浆体涂层与邻近的燃料电池的浆体涂层接触；及

(d) 烧结已涂覆并堆积好的燃料电池，以使基体凝固并使燃料电池嵌入于基体内，

从而制作一燃料电池组，其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。

制作燃料电池的步骤可包括：首先使用选自由电泳沉积、金属电沉积及复合材料电沉积构成的组的方法在易燃沉积阴极上形成一内电极层，接着通过电泳沉积在内电极层上形成一电解质层，接着在电解质层上形成一外电极层，并接着应用使沉积阴极燃烧的烧结步骤，从而留下一空的管状燃料电池。

浆体中的基体材料可以是选自下述材料构成的组的材料之一：锰酸铈镧、掺杂的 LaCrO_3 （如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ）、不锈钢 316 和 316L、镍-三氧化二钇稳定的氧化锆、镍及掺杂的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铈金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英

科耐尔钢及任何高温合金、铁素体钢、SiC 及 MoSi_2 。(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷的例子包括 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 。在 Y-Ba-Cu-O 的情况下,最常用的化合物是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 其中 Y 可被另一稀土元素替代。浆体还可包括发泡剂,从而在所选择的热处理的基础上,形成固态多孔泡沫基体。浆体还包括易燃粒子,其在所选择的热处理的基础上燃烧以在基体中形成气孔。

在燃料电池上涂上浆体并堆积燃料电池的步骤可包括:将燃料电池堆积在一蓄电池壳中,接着向蓄电池壳内添加浆体使得蓄电池壳内的燃料电池浸入在浆体中。或者,燃料电池可被涂覆,接着在堆积前在燃料电池之间放置易燃隔离物。或者涂覆燃料电池,接着将涂覆后的燃料电池放置在软片上,接着处理该软片使得燃料电池被安排成想要的电池组结构。

根据本发明的另一方面,提供了一种制作燃料电池组的方法,包括:

(a) 制作多个管状燃料电池,每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层;

(b) 在电池组结构中安排多个易燃元件(member),接着将易燃元件浸入浆体中,浆体具有包括基体材料的成分,基体材料在烧结基础上可变成固态电子或混合(电子和离子)传导多孔基体;

(c) 烧结浆体及易燃元件从而形成基体,易燃元件燃烧从而在基体中产生多个通道;及

(d) 将至少一燃料电池插入至少一通道;

从而制作一燃料电池组,其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层,第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。该方法还可包括步骤(e):在燃料电池和基体之间的通道内添加结合剂,接着烧结结合剂使得燃料电池被牢固地嵌入在基体中。

根据本发明的另一方面,提供了一种制作燃料电池组的方法,包括:

(a) 制作多个管状燃料电池，每一燃料电池具有内电极层、外电极层、及夹在内和外电极层之间的电解质层；

(b) 在易燃模板材料中嵌入燃料电池；

(c) 将模板材料与浆体一起浸渍，浆体具有包括基体材料的成分，基体材料在烧结基础上可变成连续固相多孔基体；及

(d) 烧结浸渍过的且已嵌入燃料电池的模板材料，使得模板材料燃烧并形成基体；

从而制作一燃料电池组，其中第一反应物可流经基体并流到至少一燃料电池的外电极层，第二反应物可流经至少一燃料电池的内侧并流到其内电极层。模板材料选自由下述材料构成的组：海绵、碳毡、及石墨毡。多孔基体可以是电子或混合（电子和离子）导体。燃料电池可在烧结前嵌入模板材料中。或者，燃料电池和结合剂可在烧结后嵌入基体中，接着对足以将燃料电池粘结到基体的结合剂施加热处理。在该另一方法中，通道可在基体中形成以用于接收燃料电池。

根据本发明的另一方面，提供了一种流体分隔装置，其包括多个管状流体分隔隔膜组件及一连续固相多孔基体，组件嵌入于基体中。每一组件包括多孔分隔层和与分隔层邻近接触的多孔支撑层，分隔层的孔隙度根据将被分隔的流体进行选择。未分隔的流体可流经基体或至少一组件的内侧之一，通过分隔层而分隔于未分隔的流体的分开的流体可流经基体及至少一组件的内侧中的另一个。

分隔层具有 0.5-100 μm 之间的厚度，平均气孔大小在 0.5-10 μm 之间，分隔层的成分包括选自由下述材料构成的组的一种或多种材料： Al_2O_3 、氧化锆、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、粘土、莫来石、 Al_2O_3 -氧化锆合成物及 TiO_2 。支撑层的平均气孔大小大于或等于分隔层的平均气孔大小，且其具有包括下述一种或多种材料的成分： Al_2O_3 、氧化锆、 Al_2O_3 -氧化锆合成物、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、粘土、莫来石及 TiO_2 。

基体可为固态多孔泡沫，其成分包括选自由下述材料构成的组的一种或多种材料： Al_2O_3 、氧化锆、 Al_2O_3 -氧化锆合成物、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、粘土、莫来石及钢。基体还可被涂覆上 TiO_2 光触媒涂剂。其他

装置构件如多孔基体、管的内侧或空隔膜可具有催化剂涂层以加快进程。特别地，膜反应器层可具有包括 Pd 或 Pd 合金（用于氢分隔）的成分，且其具有 0.5-10 μm 之间的厚度；或具有包括 Sr-Fe-Co-O（用于氧分隔，通过部分氧化产生 SYNGAS）的成分，且其具有 0.5-50 μm 之间的厚度。

附图说明

图 1 为嵌入在多孔固体泡沫基体中的一组燃料电池的侧截面图。

图 2 为嵌入在基体中的一管状燃料电池的端视图。

图 3 为图 2 的燃料电池及基体的侧截面图。

图 4 为基体的光学显微照片。

图 5 (a) 和 (b) 为包括多个嵌入在基体中的管状燃料电池的燃料电池组的端视图（图 5 (a)）及包括多个嵌入在基体中的燃料电池及燃料电池子组的燃料电池组的端视图（图 5 (b)）。

图 6 (a) 和 6 (b) 为制作管状 SOFC 的内电极层的步骤的流程图；具体地，图 6 (a) 示出了双层电极结构的制作，而图 6 (b) 示出了单层电极结构的制作。

图 7 为制作如图 6 (b) 的流程图中所示的单层形状的电极的方法的图示。

图 8 为制作如图 6 (a) 的流程图中所示的双层形状的电极的方法的图示。

图 9 (a) 和 9 (b) 所示为通过在传导线芯的上面应用遮蔽带而在燃料电池电极中形成断开。

图 10 为用于施加电解质层在图 7 或 8 的电极上的电泳沉积 (EPD) 装置。

图 11 为用于将燃料电池嵌入在基体中的装置的截面正视图。

图 12 为如图 11 所示的用于将燃料电池嵌入在基体中的装置的端视图。

具体实施方式

定义

当描述本发明时，除非特别指出，下述术语具有下述含义。所有未在此定义的术语具有普通的、为本领域公认的含义。

术语“纤维”或“细丝”指单股纤维性材料；“纤维束”指多纤维线或一阵列纤维；及“纤维芯”指纤维、细丝、或纤维束。在所有情况下，纤维芯是导电的或被处理成导电的，以使其能够用作电极。

术语“陶瓷”指具有普遍的（prevalent）共价或离子键的无机非金属固体材料，共价或离子键包括但不限于金属氧化物（如铝、硅、镁、锆、钛、铬、镧、钇的氧化物及其混合物），及非氧化物化合物包括但不限于碳化物（如钛钨、硼、硅的碳化物）、硅化物（如二硅化铝）、氮化物（如硼、铝、钛、硅的氮化物）、及硼化物（钨、钛、铀的硼化物）、及其混合物；尖晶石，钛酸盐（如钛酸钡、钛酸铅、钛酸锆铅、钛酸锶、钛酸铁），陶瓷超导体、沸石、及陶瓷固体离子导体（如三氧化二钇稳定的氧化锆、 β -氧化铝、及铈酸盐）。

术语“金属陶瓷”指包含陶瓷与金属结合的复合材料，金属通常是但不限于烧结金属，其通常展现出高抗温性、抗腐蚀性、抗磨蚀性。

术语“中空无机隔膜（HIM）”指包含无机材料的管状体。其横截面几何形状可以是任何形状，如圆形、正方形、矩形、三角形、及多边形。管状体的纵向几何形状可以是任何形状，如拉长状、蜿蜒状、及盘绕状。隔膜可以是多孔的或非多孔的。无机材料包括金属、金属陶瓷合成物、陶瓷、及陶瓷-陶瓷合成物。

在中空陶瓷、金属、及金属陶瓷隔膜和基体的上下文中的术语“多孔”指陶瓷材料包含气孔（空隙）。因此，多孔隔膜材料的密度低于材料的理论密度。多孔隔膜和基体中的空隙可被连接（即，通道型）或分离的（即，隔离的）。在多孔中空隔膜或基体中，气孔的大部分被连接。对于在此使用的多孔，隔膜的气孔密度至多为材料的理论密度的 95%。孔隙度的数量可通过测量多孔体的堆密度及源于多孔体中的材料的理论密度而确定。多孔体中的气孔大小及其分布可通过现

有技术中的水银或非水银孔隙率计、BET 或微观结构图像分析来测量。

术语“燃料电池子组”指用在燃料电池组中的两个或多个燃料电池群，其中在子组中的燃料电池被并联连接，使得由电池子组产生的电流是子组中每一燃料电池的电流的和。

术语“燃料电池组”指在燃料电池系统中使用的一群一个或多个燃料电池和/或燃料电池子组。

结构

参考图 1 并根据本发明的一实施例，燃料电池组 10 包括多个管状固体氧化物燃料电池 12，其中每一管被安排成在纵向相互平行。参考图 2 和 3，每一燃料电池 12 包括三个同心中空无机隔膜（HIM），这些隔膜均连续地相互接触以形成多隔膜结构。内、外隔膜 14、16 用作电极，而中间隔膜 18 用作电解质。

为用作电极，内、外隔膜 14、16 由多孔的、催化的、及导电的材料制成。电传导仅可通过电子运输（“电传导的”）或离子运输（“离子传导的”）或电子和离子运输（“混合传导的”）发生。这使得电极能够聚集电流，从而允许反应物流到电解质、促进电化学反应、并引导离子渗透入电解质 18。在该实施例中，内电极层 14 由镍和氧化锆金属陶瓷制成并用作燃料电池 12 中的阳极。阳极 14 最好在金属陶瓷层的内表面上具有一薄层镍，从而提供一种双层阳极结构。外电极 16 由 LSM 或电解质和 LSM 的混合物制成并用作燃料电池中的阴极。电解质 18 由氧化锆陶瓷材料制成。阳极 14 最好具有 $1\mu\text{m}$ - $800\mu\text{m}$ 之间的厚度。阴极 16 最好具有 $1\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 之间的厚度。电解质 18 最好具有 $0.5\mu\text{m}$ 到 $25\mu\text{m}$ 之间的厚度。

非强制地，每一电极层即阳极和阴极可由多个子层组成。例如，阴极 16 可包含子层（未示出）如阴极功能子层、阴极子层、及阴极受电器子层。类似地，阳极 14 可包含功能子层、阳极子层、及阳极受电器子层。阴极功能子层的主要功能是促进电化学反应，其次要功能是聚集电流。该层由电解质材料和 LSM 组成，以为电化学反应提供多个活性部位。阴极子层的主要功能是聚集电流并为电化学反应提供

场所。在一阳极支撑的燃料电池中，阳极子层主要用作支撑层，也用于聚集电流并促进电化学反应。

在某些商业应用中，需要提供具有相对高的功率密度的燃料电池系统，即燃料电池系统提供高功率-容积比。这样的高功率密度可通过将燃料电池 12 相互非常近地集中成燃料电池组 10 而得到。同样，较高的功率密度可通过增加系统的每单位体积的活性表面面积而得到；例如，每单位体积的活性表面面积可通过减小每一管状燃料电池 12 的直径而得以增加，从而增加可被堆在给定体积内的燃料电池 12 的数量。因此，在该实施例中，最好使用具有 10 μm 到 5000 μm 直径的小直径管状燃料电池 12。这样的小直径燃料电池 12 在组装进紧紧填塞的阵列时很容易被损坏，特别是当燃料电池由易碎的陶瓷或一些陶瓷复合材料制成时更是如此。即，易碎的陶瓷结构特别容易失败。薄壁拉伸陶瓷结构特别容易碎，并在遭受超出陶瓷的断裂应力的弯曲力或振动时可能会失败。因此，燃料电池 12 被嵌入在连续固相多孔泡沫基体 20 中。

基体 20 由陶瓷或其他能够经受典型的 SOFC 工作温度的材料如钢或高温合金制成。优选地，基体 20 由 LSM 制成以使其能够在约 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下工作。该材料还使基体 20 能够用作阴极，即聚集电流、使氧离子化成氧化物离子、并将这些离子引导到电解质。基体 20 填充燃料电池之间的空间并与每一燃料电池 12 的外表面即每一燃料电池 12 的阴极层 16 接触。基体 20 可以是与阴极层 16 一样的材料，从而用于增加阴极的有效表面面积，并增加用于聚集电子的面积，并离子化氧（见图 3 和图 2）。

尽管在该实施例中基体 20 是由 LSM 制成，基体 20 也可由任何适当的电子或混合（电子和离子）传导的多孔固态材料制成。作为电导体，例如金属，基体 20 通过电子运输可运载电。作为混合导体，例如 LSM 或金属/陶瓷复合材料，基体 20 可通过电子和离子运输而运载电。作为离子导体，例如掺三氧化二钇的氧化锆，基体 20 可通过离子运输而运载电。适于基体的其他材料包括：掺杂的 LaCrO_3 （如

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$)、不锈钢(如 316 和 316L)、金属陶瓷如:镍-三氧化二钒稳定的氧化锆、镍及掺杂的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铈金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英科耐尔钢及任何高温合金、铁素体钢、SiC 及 MoSi_2 。

基体 20 是多孔的(具有通道型连接的气孔)以允许氧化剂流经电池组 10 并流到每一燃料电池 12 的阴极层 16。选择基体 20 的孔隙度以提供足够的氧化剂流过率及足够的机械强度,以用作燃料电池组 10 的支撑结构。就此而论,基体 20 具有 25-95%之间的孔隙度,在 40-95%之间更好,最好为约 60%。参考图 4 及如下面的“制造”后面所述,在该实施例中的基体是通过烧结泡沫浆体而制成的固体泡沫。然而,基体可由其他材料制成,如金属丝、或金属、陶瓷、或金属陶瓷绒(wool)。

通过将多个燃料电池 12 集中在电池组 10 内,可获得商业应用的电源电平。由于基体 20 是电传导的,与基体 20 接触的每一燃料电池 12 相互并联电连接,使得子组的有效电压等于具有最高电压的单电池 12 的电压,子组 20 的有效电流等于由每一燃料电池 12 产生的电流的和。

参考图 5 (a),燃料电池组 10 可被形成为具有多个嵌入在基体 20 中的燃料电池 12。在该组中的每一燃料电池 12 相互并联连接。电池组被封装在绝热、绝缘的蓄电池壳 22 中。适合于蓄电池壳的材料是陶瓷如氧化铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆复合材料、尖晶石、硅石、陶瓷粉胶(aerogel)、或多孔陶瓷。蓄电池壳可具有两层,其中内层由钢或高温合金制成,外层由陶瓷制成。

参考图 5 (b),燃料电池组 10 可被形成为具有嵌入在基体 20 中的多个单个燃料电池 12 及燃料电池子组 30 的混合。燃料电池子组 30 是一个或多个嵌入在基体 20 中的燃料电池 12,其电绝缘于电池组

10 中的其他燃料电池 12，于是，子组 30 可与电池组 10 中的其他子组 30 或燃料电池 12 串联连接。每一子组 30 由电绝缘体或热及电绝缘体 24 包围。绝缘体 24 防止子组 30 内的基体 20 与子组 30 外面的基体电接触，从而防止子组 30 内的燃料电池 12 与电池组 10 中的其他燃料电池 12 或子组 30 短路。

绝缘体 24 是包围子组 30 的软片；该软片延伸了燃料电池 12 的长度，并可由 Al_2O_3 （密集的或多孔的）、陶瓷毡、或外金属壳与内绝缘陶瓷衬里的复合材料制成。另外，绝缘体可以是刚性双层壳，其具有外陶瓷层及内传导金属衬里。

如图 5（a）或（b）任一中所示的电池组 10 被封装在蓄电池壳 22 内，其可与其他燃料电池组件（未示出）结合以形成燃料电池系统，例如燃料及氧化剂进管可接到组 30 的进口端，燃料及氧化剂出管可接到组 30 的出口端，等等。当组合后，燃料电池系统运行，其从燃料源（未示出）传输燃料通过进管并通过每一个燃料电池 12 的内侧，使得燃料到达每一燃料电池 12 的阳极表面 14，其还从氧化剂源（未示出）传输氧化剂通过进管并通过燃料电池 12 嵌入于其中的多孔基体 20，使得氧化剂到达每一燃料电池 12 的阴极表面 16。未用的燃料及失去效能的氧化剂接着经出管从组 30 排出。由每一燃料电池中的电化学反应产生的电流由阳极 14 聚集并传输给每一燃料电池的端部及外部电路、连接到电路的负载，然后回到每一燃料电池的阴极 16。

制造

下文描述了制造管状燃料电池 12 并将这些燃料电池 12 嵌入在多孔基体 20 中的方法。

A. 形成管状燃料电池

参考图 6-11，每一燃料电池 12 的内电极层 14 可通过使用电泳沉积（EPD）或复合材料电沉积（CED）将金属陶瓷材料沉积在易燃导电芯 32（并通常称为“沉积电极”）上而得以形成。电解质层 18 可通过使用 EPD 将 YSZ 材料沉积在内电极层 14 上而形成。外电极层 16

可通过使用浸渍涂层法、喷涂法、或 EPD 之一在电解质 18 上应用一 LSM 层而形成。

使用 EPD 制作内电极层和电解质的方法已在申请人的 PCT 申请 PCT/CA01/00634 中描述。CED 是通过电解在导电芯上沉积复合材料（如金属陶瓷）的方法，其在图 6（b）和 7 中示出。CED 方法要求两个沉积电极（阳极和阴极）、电解质槽（即复合材料溶液）、及电子源（如图 6（b）的步骤 25（b）所示）。合适的金属溶液可以是新泽西州（07072）的 Carlstadt 的 Krohn Technical Products 所生产的 Krohn Bright Nickel Electrolyte Solution，其中加入了金属粒子。电子“e”可由经外部电路连接到沉积阳极和阴极的外部 DC 电流源提供。在应用电流到复合材料 CED 溶液的基础上，金属离子 M^{n+} 和陶瓷粒子从沉积阳极行进通过槽并沉积在沉积阴极上，电子经从沉积阳极到沉积阴极的电路行进。电流被施加，直到所需要厚度的隔膜层已沉积在沉积电极上为止（分别为图 6（a）和（b）的步骤 27（a）和（b））。

可选地，可在沉积金属陶瓷层之前在沉积电极 32 上先沉积一导电金属层 34，如镍（见图 6（a）和图 8）。镍层可通过金属电沉积（MED）而得以沉积，其类似于 CED，除了电解质槽是金属盐溶液以外（图 6（a）中的步骤 25（a）），在电解的基础上，金属层可被沉积在沉积电极上（图 6（a）中的步骤 26（a））。其他适合的金属包括铜、钯、铬、铂、金、银和/或它们的合金。如果内电极层 14 用作阴极，内电极层 14 最好包括铂、金、银和/或它们的合金之一。适合的金属盐溶液可以是 Krohn Bright Nickel Electrolyte Solution。对于用在阳极中，镍是特别适合的选择，因为其相当便宜，其作为电子导体及作为用于阳极的催化剂是有效的，且其有助于将天然气燃料分解为氢原子和一氧化碳。

内电极层作为阳极 14 时可被制成多孔的，其通过将易燃添加剂如碳、碳黑、石墨粉、玉米淀粉、及米淀粉添加到电解质槽中而得以实现。如下面所详述的，烧结方法将应用到电极 14 上，其倒置易燃材料被烧掉，并在电极 14 中留下气孔。

优选地，阳极 14 是多孔的并被沉积在沉积电极 32 周围，以使其完全包围沉积电极 32。然而，根据本发明的另一实施例，非传导遮蔽材料（图 9（a）和（b））可在 MED 前放置在沉积电极 32 上，使得当阳极材料被沉积时，它们被沉积在沉积电极的未被遮蔽材料覆盖的部分上。在移去遮蔽材料后，阳极 14 被形成为具有允许反应物接近电解质 18 的通路（该处以前是遮蔽材料）。遮蔽材料可以是间隔的平行带 36 或螺旋带（未示出）的形式。或者，遮蔽材料可采用长方网格 38 的形式。在网格被移去后，阳极 14 被形成为具有对应于网格 38 的口子的长方形的图案。很显然，遮蔽材料可被布置成很多其他形状。例如，带可包括多个正方形，使得带被移去时，阳极被形成为具有网格样的图案。

电极 14 可形成在大量不同的易燃、导电芯上，包括碳纤维或碳纤维束或碳棒。碳纤维可具有约 5 微米或更小的直径，并适于产生非常细的 HIM。碳纤维束可具有约 5mm 或 6mm 的直径，用于制作较大的 HIM。碳棒可具有所需要的直径，用于代替碳纤维束。同样，碳棒可具有任何合适的横截面结构。

纤维束可在用聚合黏合剂处理后使用，也可不进行处理就使用。经处理的纤维芯将产生一具有实质上为单一空穴的陶瓷管。由未处理的纤维束制成的纤维芯可导致管在多孔芯中具有多个空穴。纤维束可通过简单地将纤维束浸渍在有机或聚合粘合剂溶液中而被处理。在一个例子中，丙酮中的硝化纤维溶液是合适的溶液。硝化纤维在纤维束上形成非常薄的涂层并密封住细丝间的间隙。粘合剂最好不溶于 EPD 介质。硝化纤维是首选的粘合剂，因为其不溶于乙醇，而乙醇是首选的 EPD 介质。

如果细丝间的间隙未被密封，如在未处理的纤维束中的那样，在沉积过程期间，所沉积的粒子可能渗透入纤维束，导致上面提及的多孔芯。多孔芯可首选地用在某些应用中，其中高内部表面面积可以是受益的。这样的应用的例子包括高表面面积催化剂支撑或膜反应器。

再次参考图 6-8，在电极材料沉积后，电极 14 与电镀装置外部

电路断开连接并从电解质槽移走。接着，如果需要，其被处理成适当的形状（图 6（a）和（b）中的步骤 28（a）和（b），图 7 和 8 中的步骤 C）。镍和金属陶瓷层均是可延展的（假定金属陶瓷已通过 CED 而不是 EPD 沉积），并使得电极 14 在不破裂的前提下能够被处理成多种复杂的形状。同样，碳纤维和未处理的纤维束也是能变形的，在不断裂的情况下其可被处理成各种形状。如果纤维束使用有机黏合剂处理，则变形处理应在黏合剂干燥之前进行，因为在干燥后，黏合剂将硬化并变得不可弯曲的。如果黏合剂在变形处理前确实已干燥，则需对黏合剂应用溶剂以使其软化。如果使用具有低于室温的玻璃跃迁温度（ T_g ）的聚合黏合剂，则变形处理甚至可在干燥后进行，因为聚合黏合剂在干燥后不会硬化。另外，可使用热塑性黏合剂，其在干燥后硬化，但可通过加热而变软。如果聚合黏合剂具有大于室温的 T_g ，则黏合剂可被加热到 T_g 以上，使其足够软以便处理。

电极 14 可被处理成特别适于其预计应用的形状。例如，在 SOFC 应用中，需要使给定体积/长度中的燃料电池的活性表面面积最大。提供每体积/长度的高表面面积的形状包括盘绕或蜿蜒的形状（见图 10）。同样，在同一端具有其自己的反应物入口和出口的燃料电池可具有如下优点：因为 SOFC 系统在非常高的温度下运行，燃料电池必须有效地绝热于系统中的其他构件，并因而可位于一绝热的外壳内。为降低系统设计的复杂性，需要减少绝热外壳内的开口的数量，且就此而论，燃料电池可被成形使得燃料电池的入口和出口通过绝热外壳的同一开口。就此而论，电极可被弯曲成“U”形形状，从而产生 U 形燃料电池。另外，卷绕或蜿蜒形状的燃料电池也可被形成，使得反应物入口和出口在同一端。

现在参考图 10，在电极 14 已被处理（如果需要）成需要的形状后，用水冲洗电极 14 以将所有电解质槽溶液冲洗掉，并在室温或提高的温度下干燥（图 6（a）和（b）中的步骤 29（a）和（b））。电极 14 的第二层可通过 EPD 任意地沉积在第一层上；该第二电极层的材料可以是 NiO 和 YSZ 的结合。接着，陶瓷电解质层 18 根据下述步骤

通过 EPD 沉积在电极 14 的外表面上：

(a) 准备 EPD 悬浮液，包括选定比例的陶瓷粉末如 YSZ、溶剂和研磨剂，通过研磨并混合这些材料，使得平均粒子大小达到适当的大小范围。在一实施例中，粒子大小范围可从 150nm 到约 10000nm。粒子不应大于 15000nm。粒子大小范围最好在 200nm 到 1000nm 之间。将为本领域技术人员所意识到的是，在理想烧结条件（如温度、时间、空气）下，较大的粒子大小可导致陶瓷隔膜比具有较小粒子大小的陶瓷隔膜具有更大的孔隙度；

(b) 添加附加的溶剂以达到所需要的浓度；溶剂可以是非水有机流体如乙醇、异丙醇、丁醇、丁胺、乙酰丙酮、甲乙酮、丙酮、甲醇、无水酒精或其混合物；悬浮液中粒子的适当浓度包括 0.25vol% -50vol%；

(c) 添加添加剂以使悬浮液稳定，例如乙酸、磷酸酯、柠檬酸、Dalapix（德国，Zschimmer & Schwarz）、聚乙烯亚胺；

(d) 将悬浮液传送到如图 11 所示的 EPD 电池中；EPD 电池包括蓄电池壳 42、沉积阳极 44、沉积阴极 46 和外部 DC 电源 48；

(e) 将电极 14 放置在悬浮液中，并将其电连接到沉积阳极 44；当连接好后，电极 14 用作 EPD 过程中的沉积阴极；

(f) 打开 DC 电源 48 以启动 EPD 过程；一直继续直到电极 14 被涂覆以 1 μ m 到 1000 μ m 之间的所需要厚度的陶瓷材料；

(g) 断开连接并从电路移走电解质/电极组件 50，并将其从 EPD 电池移走；及

(h) 干燥电解质/电极组件以准备用于烧结；干燥可在室温或稍微提高的温度下进行。

在电解质/电极组件已干燥后，其在足够的温度下烧结以将易燃传导芯 32 及隔膜中的易燃添加剂燃烧尽。烧结还使电解质在保持内电极层的孔隙度的情况下能够获得大密度。在烧结气氛为空气时，用于氧化锆沉积的烧结循环可通过将温度升高到约 500 $^{\circ}$ C 到约 900 $^{\circ}$ C 而开始，加热速率在 20 $^{\circ}$ C/hr 到 300 $^{\circ}$ C/hr 之间且最好在约 6 小时到约

9 小时的期间内并保持该温度约 3 小时。温度接着被以约 100℃到约 300℃每小时的速率升高以达到约 1300℃到约 1500℃的烧结温度并保持该温度约 1 到 5 小时。温度接着以约 100℃到约 300℃每小时的速率降低到室温。

在电解质层 18 已被沉积在内电极层 14 上之后，外电极层 16 可通过任何适当的手段形成，包括但不限于，使电极材料 EPD 在电解质 18 上，或在电极浆体（未示出）中对电解质 18 进行浸渍涂覆、涂刷、喷涂或溶胶-凝胶涂覆。如果外电极 18 用作阴极，浆体适于由 LSM（或掺镁的锰酸镧）、黏合剂、及溶剂和易燃粒子组成。外电极成分适于是 LSM、或 LSM/氧化锆混合物、或其他电子和离子传导的陶瓷材料。

接着，外电极 16 经历干燥阶段，其中电极 16 经受 40℃、60℃、80℃、100℃、120℃和 140℃的逐渐增加的温度的加热。外电极 16 可在每一温度下加热 10 分钟到 5 小时。

接着，应用最后的烧结阶段以使外电极层 16 部分稠化，并将外电极层 16 粘合到电解质 18，并燃烧外电极材料中的任何易燃粒子。在烧结气氛为空气时，烧结循环可通过将温度从室温升高到约 200℃到约 250℃的第一温度而开始，接着到约 400-600℃的第二温度，接着到约 800-900℃之间的第三温度，最后到 1100-1350℃之间的温度。每一这些烧结步骤的加热速率在 20-200℃/hr 之间。且最好在约 6 小时到约 9 小时的期间内并保持该温度约 3 小时。温度接着被以电极被保持在每一这些温度约 5 分钟到 5 小时。温度接着以约 60-300℃每小时的速率降低到室温。

内电极层和电解质的各种特性均可被控制。例如，内电极层的直径可通过选择芯的特定直径而选定。内电极层 14 的展延性可通过控制添加剂的数量而得以控制（通常，第二阶段添加剂的数量越大，电极的展延性越小）。

电极 14、16 的孔隙度可通过控制添加到陶瓷粒子悬浮液中的易燃粒子的数量和类型来控制。例如，易燃粒子可包括碳黑、碳、石墨、各种聚合物粉末及纤维素碱粉（base powder）。作为添加的结果，易

燃粒子在 MED 或 CED 期间被共同沉积在传导芯上。当在烧结期间电极 14、16 被加热时，易燃粒子燃烧（与芯一起），留下多孔中空结构。

孔隙度还可通过控制烧结过程的温度和时间来控制。较长的烧结时间或较高温度的烧结或二者的结合均可减小孔隙度。孔隙度还可通过控制陶瓷粒子大小分布及其表面面积来控制。当在同一条件下烧结时，精细的及高表面面积陶瓷粒子通常比粗糙的及低表面面积粉末具有更小的孔隙度。孔隙度还可通过烧结添加剂来控制，添加剂为现有技术中已知的添加剂，如玻璃相或溶胶-凝胶相或任何其他流体形成的相。在典型的烧结循环中的时间和温度参数可为本领域技术人员改变，以获得特定的结果。

根据本发明的另一实施例，管状 SOFC12 根据上述方法中的步骤连同附加的烧结步骤产生，烧结步骤发生在内电极层 14 已被沉积在传导芯上之后、但在电解质 18 沉积在内电极层 14 上之前。也就是说，制造管状 SOFC12 的方法被提供成具有三个烧结循环。在第一循环中，及在内电极层 14 已形成之后，芯轴、内电极层 14 经历第一烧结循环，其中温度从室温升高到约 500℃，加热速率为约 30-100℃/hr，并保持在该温度约 10 分钟到 3 小时之间。接着温度以约 60-200℃/hr 的速率升高到 900℃，并保持在该温度约 15 分钟到 3 小时之间。最后，温度以约 100-300℃/hr 之间的速率升高到 1100-1350℃，并保持在那约 1-5 小时之间。在烧结阶段期间，易燃芯和易燃粒子（如果有）燃烧，留下中空（及多孔（如果电极材料中存在易燃粒子））电极结构。接着，电极以 100-300℃/hr 的速率冷却到室温。接着，氧化锆电解质通过 EPD 或真空铸造沉积在电极上，且电极/电解质结构经历第二烧结循环。在该循环中，该结构以约 60-200℃/hr 之间的速率从室温加热到 900℃，接着并不保持在该温度，并以约 200-300℃/hr 之间的速率加热到约 1200-1500℃（最好在 1400℃），并保持在该温度约 1-5 小时。接着，该结构以 300℃每小时的速率冷却到室温。接着，陶瓷材料被施加到电解质 18 上以形成外电极 16，其通过喷涂、浸渍涂层等方法，且燃料电池结构经历第三烧结循环。在该循环中，

该结构从室温加热到约 200-250°C 的第一温度，接着到约 400-600°C 之间的第二温度，接着到约 800-900°C 之间的第三温度，并最后到 1200-1350°C 之间的温度。每一这些烧结步骤的加热速率在约 20-300°C/hr 之间。电极在每一这些温度烧约 5 分钟到 5 小时。温度接着以约 60-300°C 每小时的速率冷却到室温。

B. 制造燃料电池组或燃料电池子组

多个燃料电池 12 可被组装成一组或子组 30，以用于燃料电池系统中。为保持燃料电池 12 在合适的位置，燃料电池 12 被嵌入在用作支撑结构的多孔固体泡沫基体 20 中。如果用某些材料制成，基体 20 还可用作阴极 16 的一部分，其通过聚集电流并引导氧（氧化物）离子到电解质 18 而实现前述功能。

有各种方法将燃料电池嵌入在多孔基体中。根据一方法，并参考图 11 和 12，装置 52 被提供来将多个燃料电池 12 浸入在基体材料的浆体中。装置 52 包括一对用陶瓷、高温合金或其他能够经受烧结的材料制成的侧板 54、易燃软片 56、及用于提供浆体给蓄电池壳的装置（未示出）。每一侧板 54 在其主要面之一上具有多个凹痕 58；凹痕 58 的形状和大小适于接受燃料电池 12 的端部。软片 56 由纸板或适当的塑料材料制成。在烧结的基础上（如下述），软片 56 烧掉。或者，软片 56 可用不易燃的陶瓷蓄电池壳壁替代，如氧化铝或氧化锆、或金属。这样的蓄电池壳用于在热处理/烧结期间包含浆体，但还可用作燃料电池组 10 的必备组件。

每一燃料电池 12 的每一端部粘以保护性的遮蔽带（未示出）或适当的易燃涂层，以使端部隔离于浆体。接着，每一侧板 54 夹在每一燃料电池 12 的每一端部，以固定每一燃料电池 12 在合适的位置。接着，软片 56 包裹燃料电池 12；软片 56 足够大以便能完全包裹燃料电池 12 并连接到每一侧板 54。当包裹好后，软片 56 和侧板 54 形成封装燃料电池 12 的圆柱形蓄电池壳。浆体注入口 60 提供在一底板上。

浆体是基体材料、水或有机溶剂、分散剂、发泡剂、有机单体及

引发剂的悬浮液。在该例子中，基体材料是 LSM（锰酸锶镧），但也可以是任何具有适当特性的陶瓷和/或金属粉末，如掺杂的 LaCrO_3 （如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CrO}_3$ 、 $\text{LaCr}(\text{Mg})\text{O}_3$ 、 $\text{LaCa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ）、不锈钢（如 316 和 316L）、金属陶瓷如：镍-三氧化二钇稳定的氧化锆、镍及掺杂的氧化锆金属陶瓷、掺镍- CeO_2 金属陶瓷、掺铜-二氧化铋金属陶瓷、银-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Bi-Sr-Ca-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银-合金-(Y-Ba-Cu-O)-氧化物金属陶瓷、银及其合金、英科耐尔钢及任何高温合金、铁素体钢、SiC 及 MoSi_2 。有机单体可以是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、或其他丙烯酸盐。分散剂可以是聚丙烯酸。发泡剂可以是 Tergiton TMN10 或 Triton X114。引发剂可以是过硫酸铵（APS）。在热处理的基础上，浆体将产生具有多孔结构的泡沫，其中气孔的大部分均相互连接，以提供连续的流体通道。在烧结的基础上，该泡沫变成固态多孔泡沫基体 20。

代替发泡剂或除发泡剂之外，可在浆体中添加易燃添加剂，如聚合物粉末、有机粉末、盐粉及纤维。在足以使易燃添加剂燃烧的温度下烧结的基础上，添加剂燃烧掉，留下固态泡沫基体 20。

浆体通过浆体口 60 注入或灌入，直到燃料电池 12 被浸入在浆体中。浆体被留下以在室温（或提高到约 120°C 的温度）完全干燥。

在浆体已干燥之后，蓄电池壳及其内容物均被烧结。烧结循环包括首先将温度从室温增加到 200°C ，并保持在该温度 1-10 小时，接着增加到 500°C 并保持在该温度 1-10 小时，接着增加到 650°C 并保持在该温度 1-10 小时，接着增加到 900°C 并保持在该温度 1-10 小时，最后增加到 $1000-1400^\circ\text{C}$ 并保持在该温度 5 小时。每一步骤中温度以 $20-300^\circ\text{C}$ 之间的速率增加。温度接着以 $60-300^\circ\text{C}$ 之间的速率降到室温。

在烧结期间，易燃软片 56 被烧掉，留下燃料电池组 10 或子组 30，其燃料电池 12 嵌入在固化的多孔基体 20 中，从而基体包裹每一嵌入的燃料电池的长度（因为在涂覆浆体之前燃料电池的端部已被遮

蔽，它们隔离于基体)。侧板 54 接着被移走，且电池组 10 准备用于与其他构件结合以产生燃料电池系统，或子组 30 准备与其他子组结合以形成电池组 10。

根据本发明的第一备选实施例(未示出)，电池组或子组可被形成，其通过首先用浆体涂覆每一燃料电池，接着将涂覆浆体后的燃料电池堆在侧板上，使得每一燃料电池上的浆体涂层与邻近的燃料电池的浆体涂层接触。涂覆可通过浸渍涂层法或喷涂或其他适当的现有方法进行。在堆放期间，易燃隔离物可被放置于燃料电池之间，以在电池组中的燃料电池之间保持需要的间隔。根据电池组所需要的几何结构，隔离物可具有不同的几何形状，例如六边形的插入片断将形成蜂巢状结构的燃料电池组。接着，堆放好的电池被干燥并根据上面描述的烧结步骤进行烧结，从而形成子组，其具有嵌入在多孔基体中的燃料电池。在烧结基础上，易燃隔离物(如果有)被燃烧掉。或者，隔离物可用不易燃材料如金属制成，这样的隔离物在烧结后与燃料电池一起保留，并用作电池组的电流集流器和机械支撑。

根据本发明的第二备选实施例(未示出)，电池组或子组可被形成，其通过首先用浆体涂覆每一燃料电池，接着将涂覆浆体的燃料电池堆放在纸质软片、塑料或其他适当的柔软材料上，使得每一燃料电池上的浆体涂层与邻近的燃料电池的浆体涂层接触。此外，可在燃料电池之间插入易燃隔离物。软片接着被折叠、弯曲、或处理成想要的子组形状，如软片可被弯曲成圆柱形或其他需要的形状以形成电池组或子组。燃料电池、浆体及软片接着被干燥并根据上述步骤烧结。软片可由在烧结时燃烧掉的易燃材料制成。

根据本发明的第三备选实施例(未示出)，电池组或子组可被形成，其通过首先将浆体灌入蓄电池壳中，接着在浆体中插入一个或多个易燃棒或其他适当的伸长元件。浆体及棒接着被干燥并根据上面描述的步骤烧结，棒被燃烧掉，留下带有对应于燃烧掉的棒的通道的多孔基体。接着，将形状和大小对应于通道的燃料电池插入每一通道。如果燃料电池没有牢固地嵌入通道，黏合剂如附加的浆体可被灌在燃

料电池和通道之间，并可执行另外的干燥和烧结步骤以使浆体固化并将燃料电池固定在合适的位置。

上述任何制造子组的方法均可任选地包括另一步骤：在干燥前在浆体中插入易燃棒、细丝、纤维、纤维束或其他适当的伸长元件，使得在浆体以足够的温度干燥并烧结从而固化基体内的浆体并燃烧掉易燃插入物时，在基体中形成通道。这些通道可以是并行的、垂直的、或相对于燃料电池的任何其他方向。

根据本发明的第四备选实施例（未示出），电池组或子组可通过使用模板处理技术形成。该技术包括：首先将燃料电池插入适当的模板材料中，如海绵、碳毡、或石墨毡，使得燃料电池牢固地固定在合适的位置。接着，模板材料被注满浆体。接着，包含模板的浆体和燃料电池被干燥和烧结。在烧结期间，模板材料将燃烧掉，留下泡沫状的多孔基体。

如果燃料电池太容易碎以至于在直接插入模板材料内时难以幸免，则先在模板材料内插入金属或塑料管（具有至少与燃料电池的外径一样大的内径），接着，在管中插入燃料电池。接着将管从模板材料撤去，留下所嵌入的燃料电池。或者，易燃管或棒可被插入模板材料内。模板接着被注满浆体并被干燥和烧结。在烧结的基础上，易燃管/棒燃烧掉，留下使燃料电池能够插入模板材料内的通道。如果燃料电池未被牢固地固定在这些通道内，可以添加额外的浆体或黏合剂，通过干燥和烧结其将使燃料电池固定在合适的位置。

模板可以是非易燃材料如导电金属毡。金属毡可用浆体注满，浆体是离子传导的和/或接触反应的，以增强电池组的性能。既然这样，粘结浆体可被添加在毡和嵌入在毡中的燃料电池之间。通过加热处理，粘结浆体将使燃料电池固定到金属毡并提高毡和金属电池之间的电传导性。粘合浆体可由阴极材料构成或与毡一样的金属。作为另一方案或除了添加粘结浆体以外，嵌入在毡中的燃料电池可放置在绝热、绝缘蓄电池壳中并由蓄电池壳压缩，直到在毡和燃料电池之间建立适当的接触。

或者，基体可形成于重叠绕包金属细丝而形成，就像家用的擦洗垫那样。金属可以是英科耐尔钢或其他适于 SOFC 运行的高温环境的金属。金属细丝基体具有足够高的细丝间孔隙度，使得管状燃料电池能够嵌入在基体内。如果燃料电池没有牢固地嵌入在基体中，可使用适当的黏合剂。

非燃料电池应用

应该理解的是，本发明并不限于燃料电池组，其可应用于非燃料电池应用。具体地，本发明在流体分隔和/或膜反应器应用中是有用的。

流体分隔

管状 HIM 可用于有选择地将内容物分离于流体。该应用包括淡水处理、污水处理、废油处理、气体分隔、及生物技术/制药相关的纯化及浓缩应用。

在流体分隔应用中，没有化学反应，且要求没有接触反应材料。用于该应用的 HIM 在此被称为管状流体分隔隔膜（未示出）。一组流体分隔隔膜可堆在一起以形成流体分隔隔膜模块（未示出）。在一模块中，每一管状隔膜具有支撑层和分隔层。模块可适于水处理应用。在这种情况下，分隔层相当薄，具有约 $0.5\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 之间的壁厚。分隔层中的平均气孔大小在 $0.05\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 之间。支撑层平均气孔大小至少和分隔层的平均气孔大小一样大。每一管的支撑层可通过如上所述的 EPD 制造。分隔层可通过现有技术中已知的溶胶-凝胶技术制造。支撑层和分隔层成分可包括，例如：

这些管嵌入在连续固相多孔基体如固态泡沫中。多孔基体可根据上述的方法进行制造。基体成分可包括，例如： Al_2O_3 、氧化锆、 Al_2O_3 -氧化锆复合材料、钢、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、莫来石或 TiO_2 。基体为模块中的管状隔膜提供支撑结构，并是足够多孔的以允许流体流过。基体可用适于所需要的分隔的化学制品涂覆。例如，基体可用 TiO_2 光触媒涂剂涂覆以分解碳水化合物及微生物并在 UV 光存在的条件下杀灭水中滋生的细菌。

在操作中,未净化的水通过流经每一管状隔膜的内侧而由模块处理。如果分隔层在支撑层的外侧上,支撑层用于过滤掉大于支撑层气孔大小的任何粒子,分隔层用于过滤掉大于其自身气孔大小的粒子。净化后的水通过管状隔膜并流进基体,其中其流出模块以便采集。或者,未净化的水可流经基体及每一管状隔膜,其中净化的水经每一管状隔膜的内侧流出模块。

膜反应器 (*Membrane Reactors*)

在无机隔膜上的分隔与反应的结合,稳定在接触反应过程的温度,原则上可提供更高的、用于平衡有限的反应(如脱氢)的预通过转化率、用于连续反应途径(如部分氧化)的中间体产品的更高的选择性,及各种其他应用。膜反应器是多功能装置,其中隔膜用于影响一种或多种化学反应的转化率或选择性,总体上即促进催化的反应,并能够通过有选择的渗透而分离混合物中的一些成分。

管状 HIM(未示出)可被提供作为膜反应器(并因而在此称为“管状膜反应器”)并用于如气体分隔的应用中。在该应用中,管状膜反应器可被堆在一起形成膜反应器模块(未示出)。每一管状膜反应器具有两层,即由陶瓷如 Al_2O_3 、氧化锆、粘土制成的支撑层及由 Pd 或 Pd-合金(如 Pd-Ag)、或 Sr-Fe-Co-O 制成的功能层。支撑层可通过上述的 EPD 方法形成。

每一管状膜反应器嵌入在连续固相多孔基体如固态泡沫中。基体的嵌入和形成可根据上面描述的方法进行。基体成分可包括,例如: Al_2O_3 、氧化锆、 Al_2O_3 -氧化锆复合材料、或钢。基体为模块中的管状隔膜提供支撑结构,并是足够多孔的以允许流体流过。

优选地,功能层在支撑层内以避免反应层材料和基体材料之间的反应。然而,如果选择适当的材料,功能层可以在支撑层的外侧上。同样优选地,在支撑层已被嵌入在基体中并烧结后,功能层形成于支撑层的内侧上,以避免可损坏 Pd 涂层的任何高温处理。功能层可通过如上述的非电镀方法沉积在支撑层的内侧上。

完成后的膜反应器模块可用于氢气分隔应用,因为氢气可通过

Pd 或 Pd-合金扩散。Pd 或 Pd-合金功能性隔膜层被保持为较薄的 ($0.5\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$)，以使成本最低并减少氢扩散时间。支撑层用作功能性隔膜的支撑衬底。在操作中，氢气分隔于通过每一管状膜反应器的内侧反馈的源流体，并通过每一反应器渗透如基体。选择基体的孔隙度以使氢气能够通过基体传输并传到模块外以便采集。

或者，膜反应器可被提供以多孔 Pd 或 Pd-合金金属（或金属陶瓷）、Pt 或 Pt-合金金属内隔膜，非多孔、离子或混合传导的稠密陶瓷外电解质隔膜，及外隔膜层。在该实施例中，金属内隔膜用作电极和催化剂。外层同样用作电极。选择电解质的特性，使得电解质不能渗透某些气体，但允许某些离子通过。例如，如果陶瓷用稳定的氧化锆制成，通过应用来自外部 DC 源的电流，膜反应器可通过在内隔膜中将氧分子分开为电子和氧离子而使氧分离于空气，接着将氧离子通过电解质，用于与通过外部电路从内隔膜行进到电解质的外表面的电子进行重新结合。

在本发明的优选实施例已被描述和图示的同时，应该意识到，在不脱离本发明的范围和实质的情况下可做出许多变化。

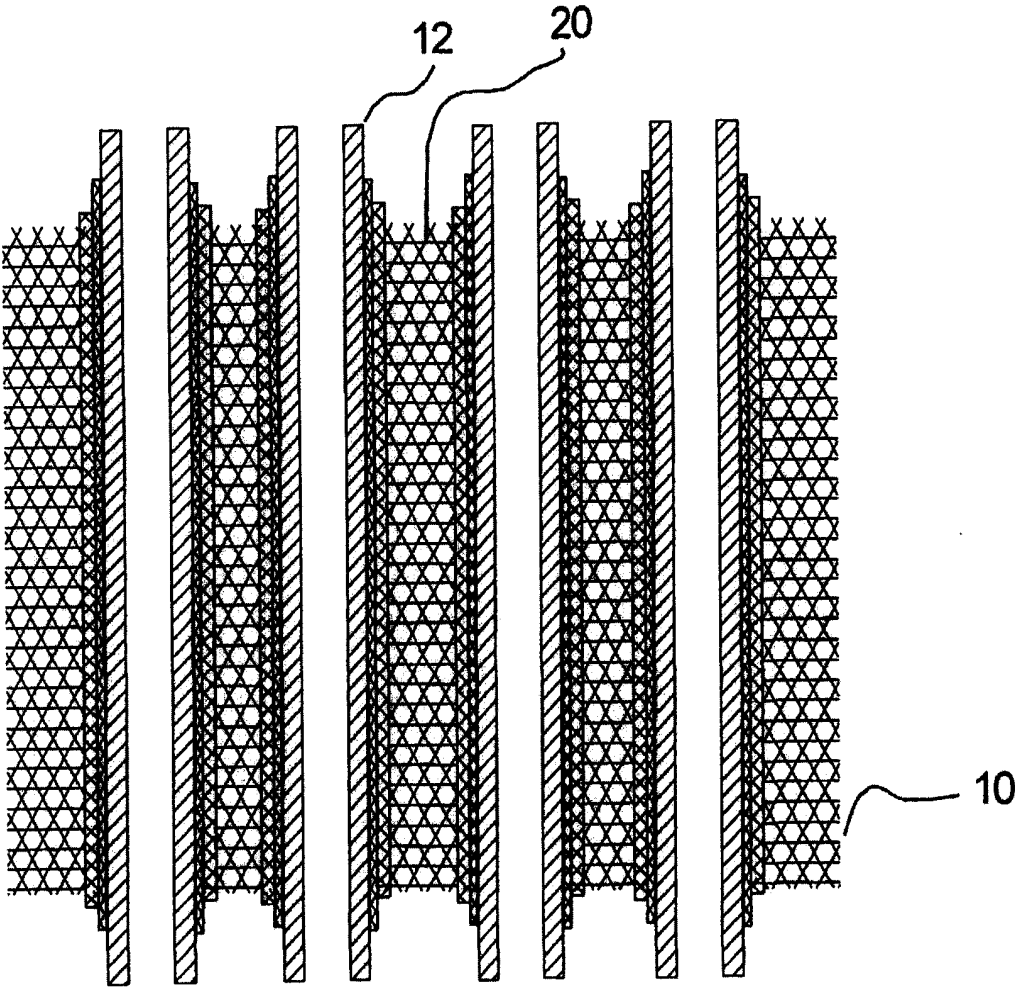


图 1

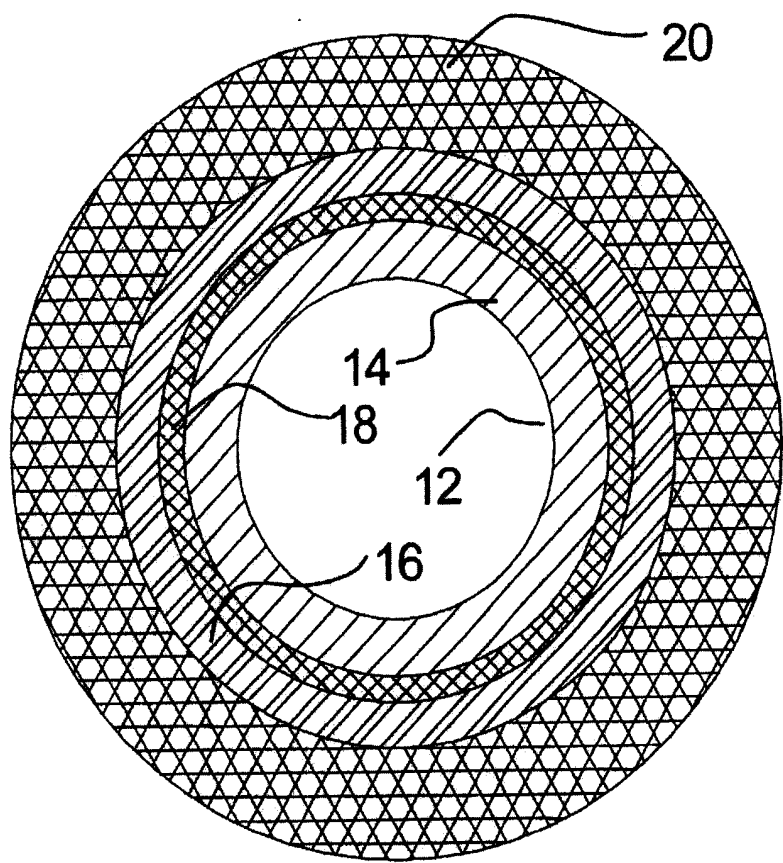


图 2

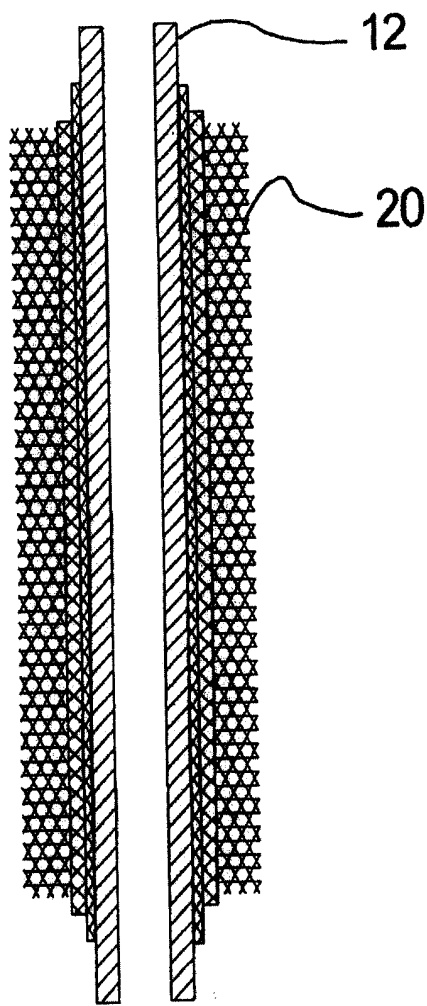


图 3

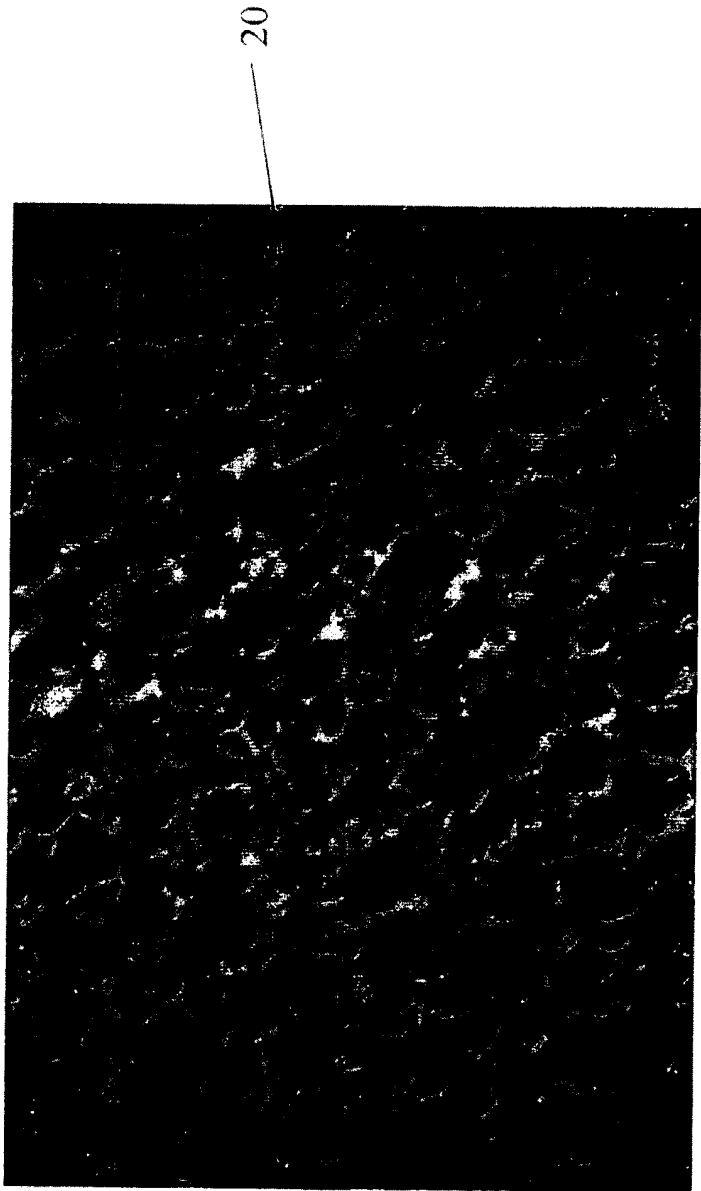


图 4

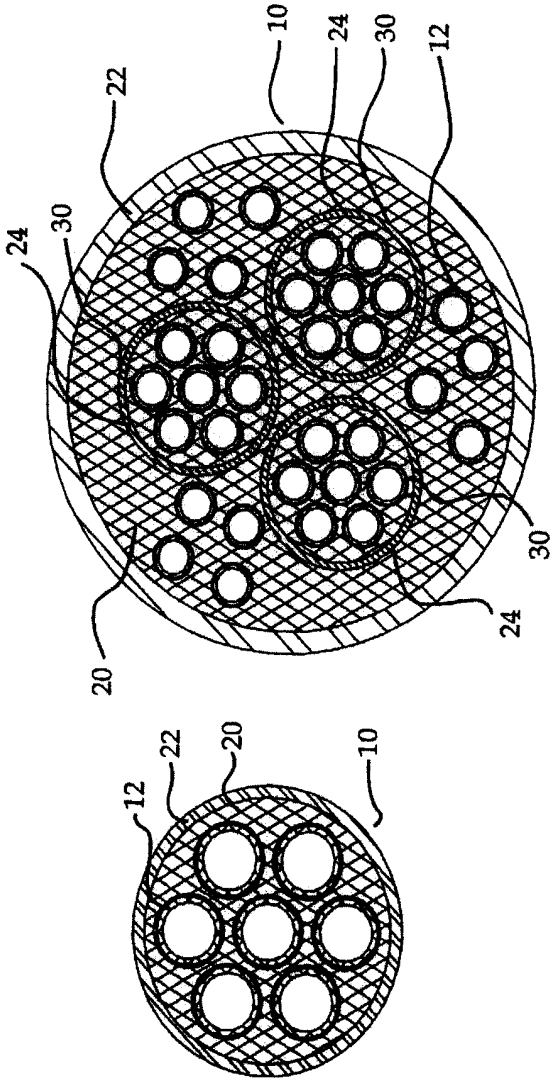


图 5B

图 5A

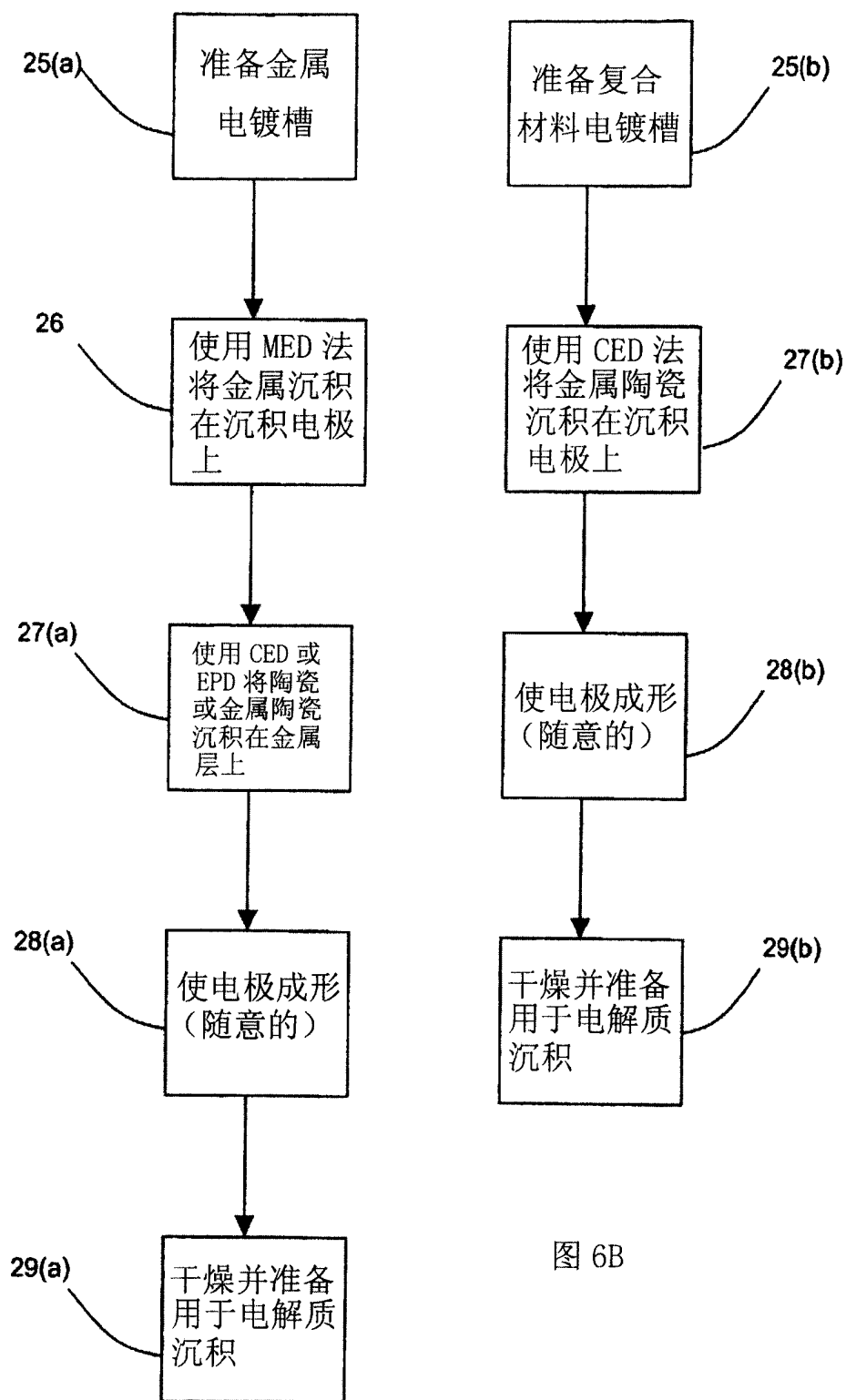


图 6B

图 6A

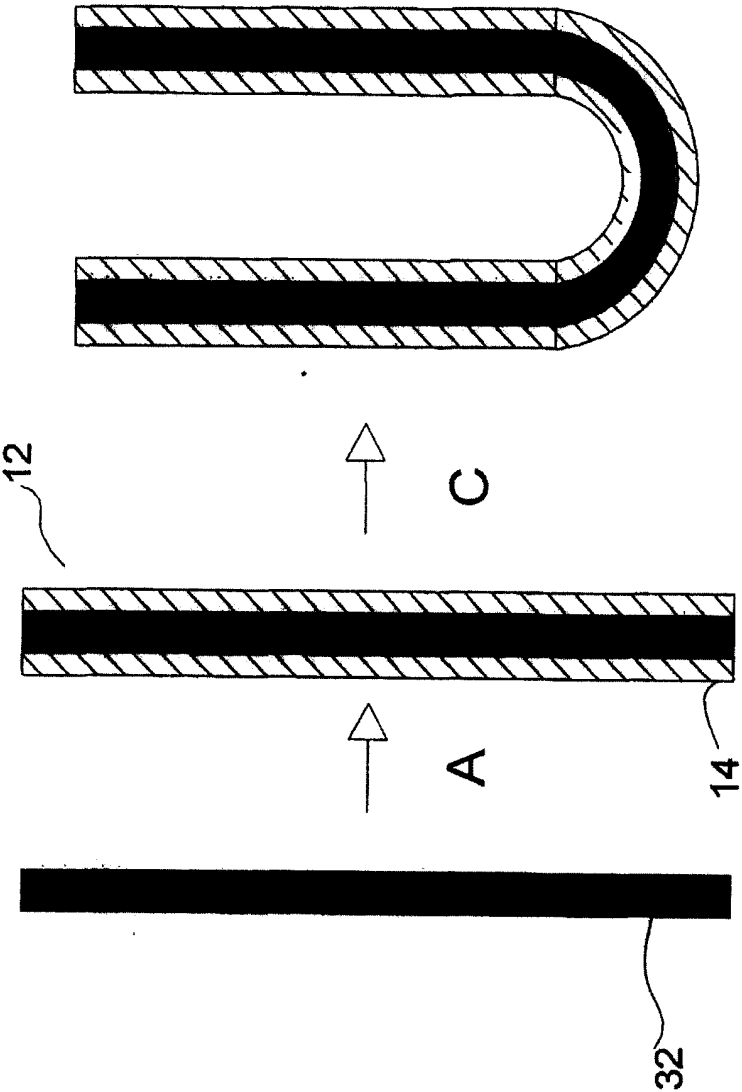


图 7

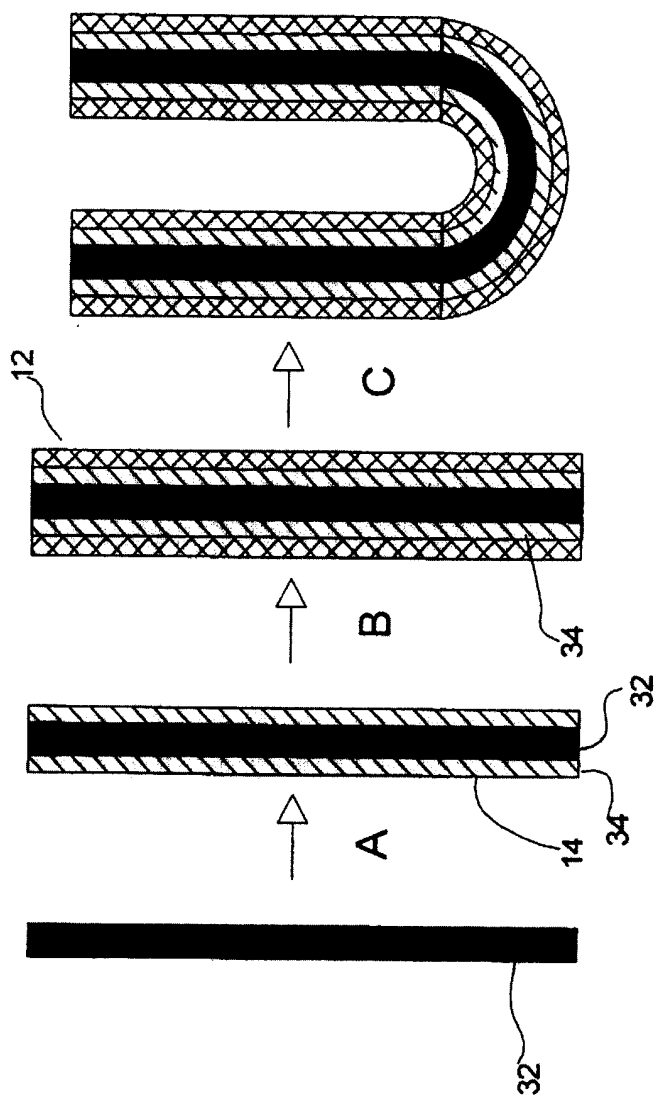


图 8

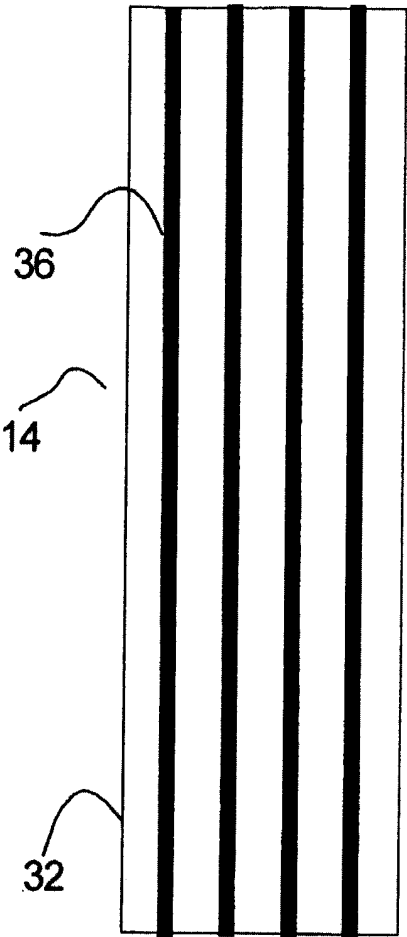


图 9A

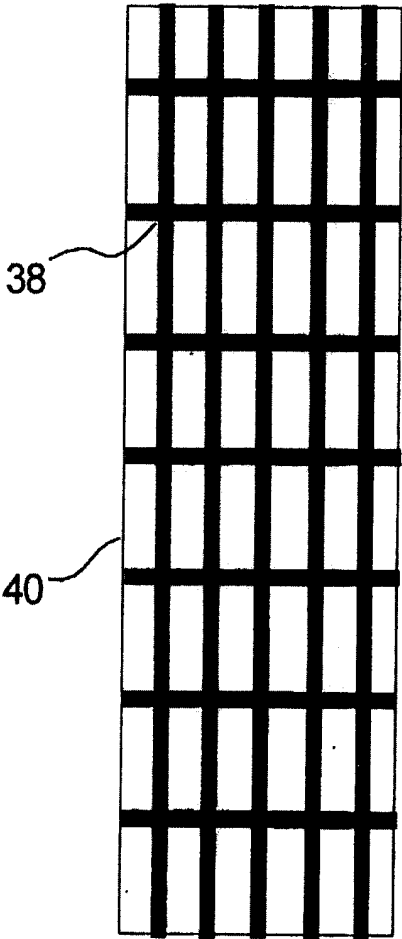


图 9B

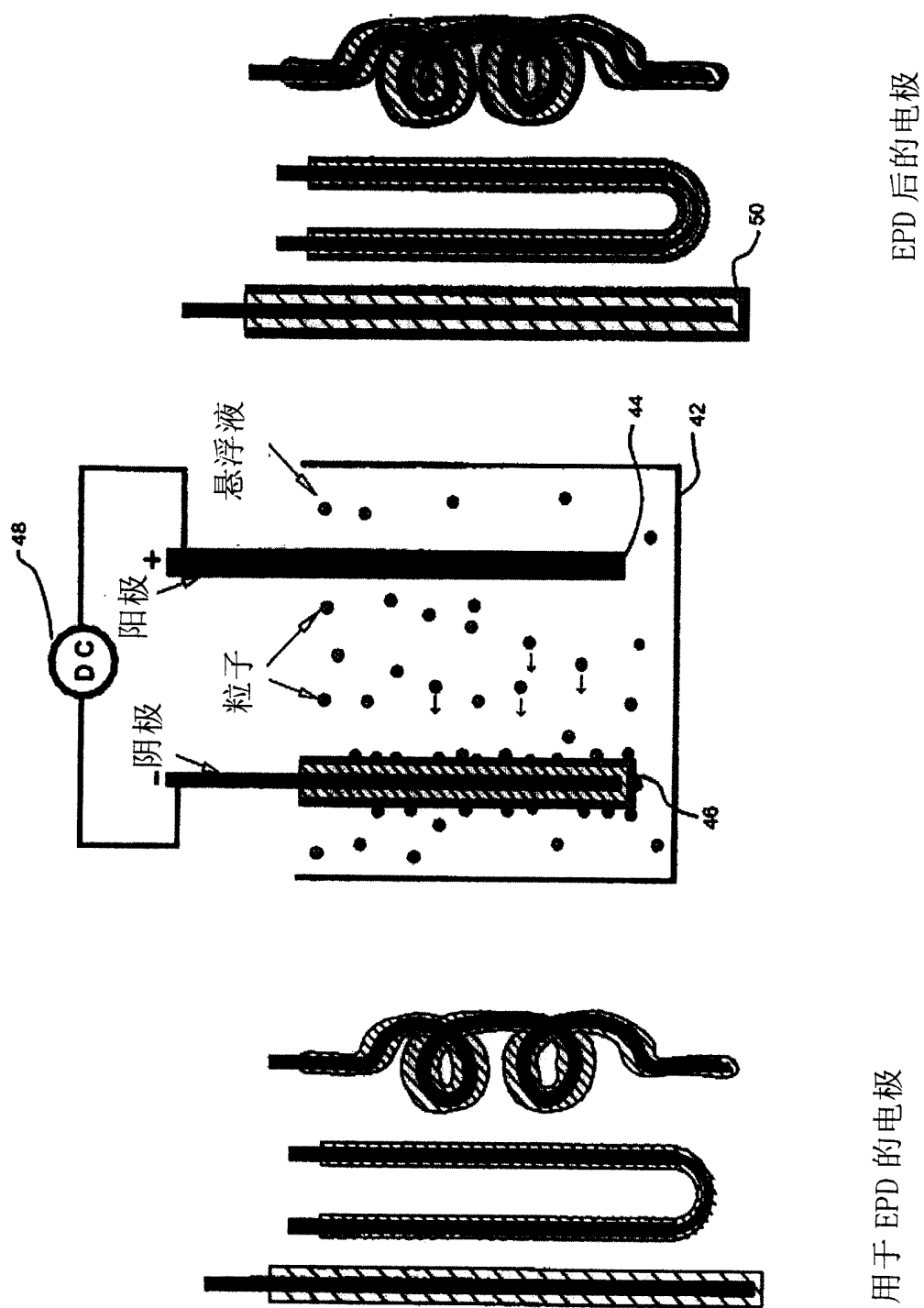


图 10

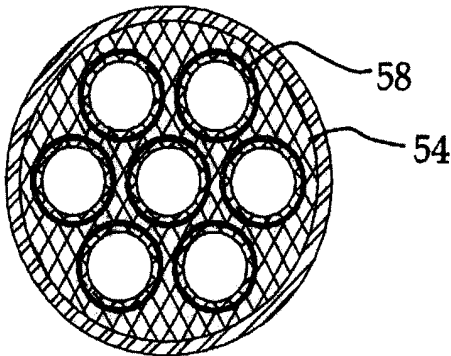


图 12

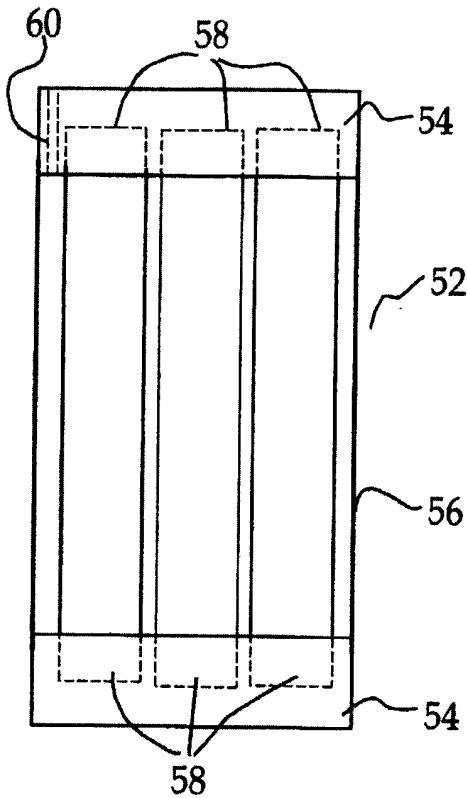


图 11