



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242546 B

(45) 授权公告日 2021.10.01

(21) 申请号 202011112244.0

(22) 申请日 2020.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112242546 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(73) 专利权人 广东省科学院新材料研究所

地址 510000 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72) 发明人 刘敏 宋琛 刘太楷 董东东

邓春明 周克崧 张亚鹏 文魁

邓畅光 马文有

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 付兴奇

(51) Int.Cl.

H01M 8/1286 (2016.01)

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 9/63 (2021.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

(56) 对比文件

CN 111403767 A, 2020.07.10

CN 106374120 A, 2017.02.01

审查员 宋于锋

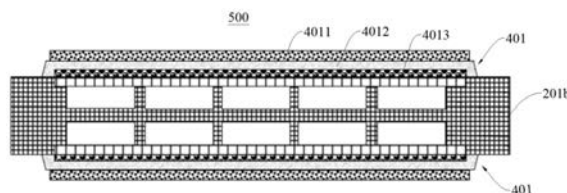
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

基于增材制造的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池及电堆

(57) 摘要

本申请提供一种基于增材制造的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池及电堆。通过增材制造技术一步或多步成型金属支撑框体。再通过热喷涂、流延成型、丝网印刷或者化学气相沉积方法在金属支撑框体上按需制备阳极、电解质和阴极,利用电解质的致密结构实现固体氧化物燃料电池/电解池的自密封。本申请方案可免除钻孔、焊接、封装、粉末冶金、高温烧结等传统工艺,实现固体氧化物燃料电池/电解池的结构功能一体化,提高制备效率。同时,该方案还可明显提高金属支撑固体氧化物燃料电池/电解池质量能量密度、加工精度和可靠性、降低制备成本,利于固体氧化物燃料电池/电解池商业化。



1. 一种固体氧化物燃料电池/电解池,包括金属支撑框体和电池/电解池功能层,所述金属支撑框体包括致密区和多孔区,其特征在于,所述金属支撑框体的致密区和多孔区为增材制造一体化成形,所述致密区具有燃料流道且不具有氧气气道,所述燃料电池/电解池仅主动地设置燃料供给通道,而未设计氧气的供给通道,所述燃料电池/电解池的氧气由环境或大气供给。

2. 如权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述燃料电池/电解池是自密封的。

3. 如权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述燃料流道具有多个隔离壁、多个由所述多个隔离壁中的相邻两者限定的子流道。

4. 根据权利要求3所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述子流道的宽度为0.5-10毫米,所述隔离壁的厚度不小于0.1毫米,所述致密区的厚度不小于0.3毫米,所述多孔区的厚度不小于0.1毫米。

5. 根据权利要求1至4中任意一项所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,电池/电解池功能层的数量为两个,且两者通过共用的所述金属支撑框体对称分布且成型为一体。

6. 根据权利要求5所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述金属支撑框体在所述电池/电解池功能层的叠层方向具有由分隔壁间隔开的两个独立的燃料流道,所述分隔壁的厚度不小于0.2毫米。

7. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述电池/电解池功能层具有逐层叠置的阳极层、电解质层以及阴极层或逐层叠置的阴极层、电解质层以及阳极层,所述电池/电解池功能层以层叠的方式结合于所述多孔区之上,且所述电解质层的边缘延伸并覆盖所述多孔区与所述致密区的结合处。

8. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述燃料电池/电解池包括过渡层,所述过渡层形成于所述多孔区和所述电池/电解池功能层之间。

9. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述固体氧化物燃料电池/电解池为平板状结构或扁管状结构。

10. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,在所述多孔区中,孔隙尺寸为10至150微米,孔隙率为10%~60%。

11. 根据权利要求10所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述孔隙为直通孔或梯型通孔。

12. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述致密区的纵截面轮廓形状为圆形或方形。

13. 根据权利要求12所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述致密区的纵截面的面积为1至400平方厘米。

14. 根据权利要求12所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述致密区的制作材料选自包括由Fe基合金、Ni基合金、Co基合金和Cr基合金组成的组中的任意一种。

15. 根据权利要求12所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述致密区的制作材料为Fe-30Cr、Fe-26Cr、Fe-22Cr、SS430、Ni、Hastelloy X。

16. 根据权利要求1或12或13或14或15所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在

于,所述多孔区的纵截面轮廓形状为圆形或方形。

17. 根据权利要求16所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述多孔区的纵截面的面积为1至400平方厘米,所述多孔区的制作材料包括Fe基合金、Ni基合金、Co基合金或Cr基合金。

18. 根据权利要求17所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述制作材料是金属粉末且粒径为5至150微米。

19. 根据权利要求16所述的固体氧化物燃料电池/电解池,其特征在于,所述多孔区的制作材料为Fe-30Cr、Fe-26Cr、Fe-22Cr、SS430、Ni、Hastelloy X。

20. 一种固体氧化物燃料电池/电解池的制作方法,其特征在于,所述制作方法包括:

采用增材制作工艺,通过一体成型制作具有复合结构的金属支撑框体,其中所述金属支撑框体具有叠层设置的致密区和多孔区,其中所述致密区具有燃料流道却不具有氧气气道,所述燃料电池/电解池仅主动地设置燃料供给通道,而未设计氧气的供给通道,所述燃料电池/电解池的氧气由环境或大气供给,且所述燃料流道被所述多孔区覆盖;

通过热喷涂、流延成型、丝网印刷或化学气相沉积方法,在所述多孔区之上逐层制作阳极层、电解质层以及阴极层或阴极层、电解质层以及阳极层,以形成电池/电解池功能层,其中,所述电解质层的边缘延伸并覆盖所述多孔区与所述致密区的结合处,以实现自密封;

所述增材制造包括:控制激光/电子束的扫描间距和功率,使制作致密区的扫描间距小于制作多孔区的扫描间距、制作所述致密区的功率大于等于制作多孔区的功率,以调整打印材料的熔池间距,从而分别形成所述致密区和所述多孔区。

21. 根据权利要求20所述的制作方法,其特征在于,所述增材制造包括如下一项或多项限定:

第一限定:制作所述致密区的扫描间距为0.05至0.15mm;

第二限定:制作所述致密区的扫描速度为300-2000mm/s;

第三限定:制作所述致密区的激光/电子束的功率为100至400W;

第四限定:制作所述多孔区的扫描间距为0.1至0.5mm;

第五限定:制作所述多孔区的扫描速度为500-1500mm/s;

第六限定:制作所述多孔区的激光/电子束的功率为50至250W。

22. 根据权利要求20或21所述的制作方法,其特征在于,在制备所述电池/电解池功能层前,对所述金属支撑框体表面进行喷砂、粗化或清洗处理。

23. 一种固体氧化物燃料电池/电解池堆,其特征在于,包括多个如权利要求1至19中任意一项所述的固体氧化物燃料电池/电解池,且各个固体氧化物燃料电池/电解池独立配置并通过串联或并联连接。

基于增材制造的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池及电堆

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,具体而言,涉及一种基于增材制造的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池及电堆。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell,简称SOFC)是一种通过化学反应将燃料中的化学能直接转化为电能的全固态发电装置,其热电联供时能量转化效率可达80%以上,发电过程环保且燃料适用范围广,故在分布式电站、家庭热电联供系统、便携式电源等领域具有广泛应用前景。作为SOFC的逆过程,固体氧化物燃料电池电解池(Solid Oxide Electrolyzer Cell,简称SOEC)是将电能和热能转化为化学能的储能装置,可实现高效电解水制备氢气。若能与SOFC装置联用,实现制氢储能与耗氢发电的双重功能,将对解决能源危机和环境污染问题具有重要意义。

[0003] 目前全球研究热点是将SOFC工作温度由从前的800~1000℃降低到800℃以下,以减少组元材料高温反应、降低制备成本,延长电池使用寿命。这扩大了SOFC材料的选择范围,使金属支撑体在SOFC中的应用成为可能。金属支撑型SOFC是利用多孔金属作为支撑,将电池/电解池功能层阳极、电解质和阴极依次制备在其表面。与传统阳极支撑SOFC相比,金属支撑SOFC具有以下优点:

[0004] (1)金属材料的高机械强度、优良的延展性和热导性,可有效降低电池在服役过程中遭受的机械应力和热应力,提高电池运行寿命和稳定性;

[0005] (2)采用廉价金属材料如不锈钢替代陶瓷材料作为电池支撑体,可将电池/电解池功能层均做成薄膜形式,在降低SOFC制备成本的同时提高电池的输出性能;

[0006] (3)金属材料易加工,易密封,降低SOFC制备和封接难度。

[0007] 然而,目前金属支撑型SOFC制备工艺一般是先分别制备多孔金属体和具有气体流道的金属连接体,然后再将多孔金属体与金属连接体拼接成金属支撑体,最后再在金属支撑体上制备电池/电解池功能层。该制备过程往往需要采用钻孔、焊接、封装、粉末冶金、高温烧结等复杂工艺,导致制备效率、加工精度和可靠性低,无法做到一步一体化灵活成型。此外,传统金属支撑型SOFC因上述制备工艺所限通常只具备单侧发电功能,难以进一步提高电池的质量能量密度。

[0008] 同上所述,金属支撑型SOEC也存在类似问题。

发明内容

[0009] 本申请提供了一种基于增材制造的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池及电堆,以部分或全部地改善、甚至解决固体氧化物燃料电池制备工艺和结构复杂的问题。

[0010] 本申请是这样实现的:

[0011] 在第一方面,本申请示例提供了一种固体氧化物燃料电池/电解池,包括金属支撑框体和电池/电解池功能层,金属支撑框体包括致密区和多孔区,金属支撑框体的致密区和多孔区为增材制造一体化成形,致密区具有燃料流道且不具有氧气气道。

[0012] 在第二方面,本申请的示例提供了一种固体氧化物燃料电池/电解池的制作方法,制作方法包括:

[0013] 采用增材制作工艺,通过一体成型制作具有复合结构的金属支撑框体,其中金属支撑框体具有叠层设置的致密区和多孔区,其中致密区具有燃料流道却不具有氧气气道(也不具有空气气道),且燃料流道被多孔区覆盖;

[0014] 通过热喷涂、流延成型、丝网印刷或化学气相沉积方法,在多孔区之上逐层制作阳极层、电解质层以及阴极层,以形成电池/电解池功能层,其中,电解质层的边缘延伸并覆盖多孔区与致密区的结合处,以实现自密封;

[0015] 增材制造包括:控制激光/电子束的扫描间距和功率,使制作致密区的扫描间距小于制作多孔区的扫描间距、制作致密区的功率大于等于制作多孔区的功率,以调整打印材料的熔池间距,从而分别形成致密区和多孔区。

[0016] 在第三方面,本申请的示例提供了一种电堆,包括多个固体氧化物燃料电池/电解池,且各个固体氧化物燃料电池/电解池独立配置并通过串联或并联连接。

[0017] 与现有技术相比,本申请示例方案至少具有以下优势:

[0018] (1) 可一步或多步法灵活成型固体氧化物燃料电池/电解池中金属支撑体的气体渗透多孔结构、气体密封致密结构和气体流道结构,实现固体氧化物燃料电池/电解池金属支撑的结构功能一体化,具有无须封装、设计紧凑、质量能量密度高等优点。

[0019] (2) 制备过程属常温成型,无需采用钻孔、焊接、封装、粉末冶金、高温烧结工艺,简化了固体氧化物燃料电池/电解池金属支撑制造过程,具有明显的效率高、成本低、可靠性高等优势。

[0020] (3) 可根据特定需求实现金属支撑各部分宏微观结构的灵活设计和精细化制备,具有结构精细、加工精度高等优点。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,以下将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0022] 图1为本申请示例中的第一种多孔金属体的结构示意图;

[0023] 图2为本申请示例中的第二种多孔金属体的结构示意图;

[0024] 图3为本申请示例中的第一种致密金属体的结构示意图;

[0025] 图4为本申请示例中的第二种致密金属体的结构示意图;

[0026] 图5为本申请示例中基于图1的多孔金属体和图3的致密金属体的一种金属支撑体的结构示意图;

[0027] 图6为本申请示例中基于图2的多孔金属体和图4的致密金属体的另一种金属支撑体的结构示意图;

[0028] 图7为本申请示例中的基于图5的金属支撑体的固体氧化物燃料电池/电解池的结构示意图;

[0029] 图8为本申请示例中的基于图6的金属支撑体的固体氧化物燃料电池/电解池的结构示意图。

[0030] 图标:100a-多孔金属体;101a-直通孔;100b-多孔金属体;101b-梯形孔;201a-致密金属体;202-气体流道;201b-致密金属体;300a-金属支撑体;300b-金属支撑体;400-固体氧化物燃料电池/电解池;401-电池/电解池功能层;4011-阴极层或阳极层;4012-电解质层;4013-阳极层或阴极层;500-固体氧化物燃料电池/电解池。

具体实施方式

[0031] 下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本申请,而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0032] 以下针对本申请实施例进行具体说明。

[0033] 金属支撑SOFC相比于传统的(陶瓷支撑)SOFC具有强度高(抗折、抗震)、易加工和封装等优势。但是其中的金属支撑体通常与具有气体流道的金属连接体分开制备,未实现结构功能一体化,且只能实现单侧发电。

[0034] 基于这样的现实情况,在本申请示例中提出了一种新的结构及其制造工艺,用以制作上述的金属支撑结构。并且经过验证该工艺具有简单易于实施、结构易于根据需要控制、制备温度低不易产生裂纹等优点。

[0035] 在本申请示例中,上述工艺主要基于增材制造技术,对金属支撑固体氧化物燃料电池/电解池金属支撑框体进行灵活和便捷的制作。该工艺被用于固体氧化物燃料电池/电解池中,尤其是如上所述的金属支撑固体氧化物燃料电池/电解池。

[0036] 以金属支撑SOFC为例,其包括支撑结构和电池功能结构(阳极-电解质-阴极)。顾名思义,支撑结构提供支撑作用,使电池功能结构被支撑而保持设计形状,同时也对电池的结构和外观形状起到一定的约束。

[0037] 通常地,该支撑结构是一种金属支撑框体,其具有致密区和多孔区,且两者以层状形式分布。为了方便描述,在本申请中的以下描述中,金属支撑框体中的多孔区以多孔金属体被描述和提及,同时其中的致密区则以致密金属体被描述和提及。后续不在对此进行说明。

[0038] 在本申请示例中,制作了金属支撑SOFC的支撑结构,即独立的多孔金属体,或基于该多孔金属体的金属支撑体。该金属支撑体是一体成型的且包含如前述的多孔金属体。

[0039] 换言之,示例中提出了一种如图1所示的多孔金属体100a。该多孔金属体100a通过增材制造的方式制作而成。作为在平板型的金属支撑固体氧化物燃料电池/电解池400的应用,该多孔金属体100a大致具有平板状或类似结构。

[0040] 作为一种示例,多孔金属体100a为扁平的长方体结构,其具有相对更大的长度和宽度、较小高度/厚度(例如是0.1mm至10mm)。例如,其纵截面的面积为1至400平方厘米,或者为10至280平方厘米,或者40至210平方厘米,或者70至160平方厘米。

[0041] 进一步地,其多孔结构可以通过在金属板的表面形成均匀分布的通孔而实现。例如,多孔结构是由孔隙的尺寸为10至150微米(也可以是40至110微米,或者80至100微米等

等)的孔构成,孔隙率为10%~60%。孔的具体形状可以是具有规则形状的孔,例如直通孔101a(如图1所示,可以是圆柱孔或棱柱孔)或在多孔金属体100b中所公开的梯形孔101b(如图2所示),也可以是其他形状的孔。

[0042] 而作为制作该多孔金属体100a的材料则可以选择为Fe基合金、Ni基合金、Co基合金或Cr基合金。一种优选示例中,多孔金属体100a的制作材料为SS430。

[0043] 需要指出的是,根据具体的设计需求和固体氧化物燃料电池/电解池400的电池功能结构的不同,上述对于多孔金属体100a的形状、尺寸以及制作材料等均可以做出调整和自由的选择而不以上述给出的内容为准。

[0044] 该多孔金属体100a的制作方法可以通过增材制造的方式将金属材料(板状)制作为多孔结构而实现。一般地,其包括建立多孔金属体100a的三维模型,然后将其导出,通过切片软件导入增材制造设备,设定打印参数(如扫描间距、扫描速度、扫描方式、预热温度、铺粉速度、保护气、激光/电子束功率等)后进行增材制造制作。

[0045] 其中,增材制造可以使用激光/电子束作为加热源(也可以是其他类型的能量源),即激光/电子束增材制造。更具体而言,激光/电子束增材制造可以是送粉式增材制造和铺粉式增材制造。激光/电子束通过对粉料进行加热熔化而制作打印过程中的每一薄层,通过将薄层逐渐地层层叠加而制作形成所需形状的目标产品。

[0046] 进一步地,基于前述的多孔金属体100a,示例中还提出了一种金属支撑体300a和金属支撑体300b,如图5和图6所示。其包括致密金属体201a(如图3所示)和多孔金属体100a。并且,致密金属体201a和多孔金属体100a以复合结构分布且采用增材制造的方式通过一步法而一体化成型。通过这样制造方式可以确保两者对接面平整且结合良好。并且,由于增材制造的一体化工艺的使用,有助于实现燃料电池/电解池的自密封性,且可以免于特别地涉及提供氧气通道。同时,由于不需要设置提供氧气通道,因此,电池的结构也得以被简化,且方便制作电池堆。

[0047] 应当提及的是,虽然金属支撑体300a中描述的是致密金属体201a和多孔金属体100a,但是这并非意在限定该两层只能采用金属材料。实际上在针对其他类型的固体氧化物燃料电池/电解池时,在必要或需要时也可以选择非金属材料(例如陶瓷)进行制作。此外,其中的金属材料既可以是指单质金属,也可以指合金等。例如前述的Fe基合金、Ni基合金、Co基合金或Cr基合金,或者具体且优选的SS430,或者如Fe-30Cr、Fe-26Cr、Fe22Cr、SS430、Ni、Hastelloy X。换言之,致密金属体201a和多孔金属体100a的制作材料可以相同,也可以不同,对此本申请并无特别的限定。

[0048] 进一步,基于简化制作固体氧化物燃料电池/电解池工艺或分工的需要,可以进一步地,制作具有气体流道结构的致密金属体201a,并且该气体流道结构的位置正对于多孔金属体100a。该气体流道结构可以作为固体氧化物燃料电池/电解池400中的燃料的分布和注入通道,因此也可以称之为燃料通道或气体通道或气体流道202,参阅图3。需要说明的是,在本申请示例的方案中,图3所示的致密金属体201a和图4所示的致密金属体201b均含有燃料通道/燃料气道,而不含氧气通道。即本申请示例中,仅仅主动地设置燃料供给通道,而未设计氧气的供给通道(本申请中,氧气由环境/大气供给)。这有别于目前燃料电池中通常采用的燃料和氧气双通道的设计方案,从而有助于降低基于其的燃料电池的制作难度、压缩体积(提高质量能量密度)。

[0049] 结合于增材制造的工艺,该气体流道202可以在金属支撑体300a的模型设计阶段即进行相应的设计,从而在后续增材制作时可以直接形成具有气体流道202的致密金属体201a(本申请示例方案)。因此,在制作金属支撑体300a时,是一步一体化成型具有气体流道的致密金属体201a和多孔金属体100a。其中,气体流道结构可以按需进行各种设计,如平行结构(具有平行沟道)、蛇形结构(蛇形沟道)、平行蛇形结构、叉指结构(具有叉指形沟道)或网状结构(具有网状流道)。

[0050] 或者,在一些情况下,可以先通过增材制造的方式制作一体成型的实心的致密金属体201a和多孔金属体100a。然后再于其基础上,对实心的致密金属体201a进行常规的机械加工或者加工方式,从而制作燃料通道。

[0051] 在上述的致密金属体和多孔金属体的应用实例中,单面的固体氧化物燃料电池/电解池400的结构如图7所示,双面的固体氧化物燃料电池/电解池500的结构如图8所示。

[0052] 针对如图7所示单面的固体氧化物燃料电池/电解池400而言,致密金属体201a可以具有位于一侧的气体流道202(参阅图3)。在图7所示的结构中,气体流道202位于多孔金属体100a与致密金属体201a之间,从而形成特定气路。由此结合热喷涂、流延成型、丝网印刷或者化学气相沉积方法在多孔金属体100a上制作电池功能结构,从而可以获得单面固体氧化物燃料电池/电解池400(如图7所示)。

[0053] 相应地,在另一些示例中,如图4所示,致密金属体201b可以具有位于两侧(例如正面和背面)的气体流道202。例如,气体流道202位于多孔金属体100a与致密金属体201b之间,从而形成特定气路。由此结合热喷涂、流延成型、丝网印刷或者化学气相沉积方式在两侧多孔金属体100a上制作电池功能结构,从而获得双面固体氧化物燃料电池/电解池500(如图8所示)。双面固体氧化物燃料电池/电解池500可以明显提高空间利用率,减少电池体积,降低制备成本。同时,由于两面双气道(两侧的燃料通道结构)并联发电,大幅度提高了燃料利用率,电池质量比能量密度提高。

[0054] 在金属支撑体300a中,致密金属体201a和多孔金属体100a可以为圆形结构和方形结构或者其他形状(以纵截面轮廓的形状记)。如图5至图6中,表示的均为沿金属支撑体300a的厚度方向(或金属支撑体300b的厚度方向)的横截面,而上述的纵截面是与前述横截面垂直的平面。

[0055] 此外,致密金属体201a的纵截面面积可以被限制为1至400平方厘米(在其它示例中,其面积也可以更大)。即与前述的金属支撑体300a具有大致相当的纵截面面积。但是一般地,在金属支撑体300a中,致密金属体201a的纵截面面积通常是大于多孔金属体100a的纵截面面积。

[0056] 为了方便本领域技术人员实施本申请示例方案,以下针对金属支撑体300a的制作方法进行详述。

[0057] 总体而言,金属支撑体300a的制作方法包括通过增材制造的方式逐层制作致密金属体201a和多孔金属体100a。例如,通过对上述设计的金属支撑体300a进行三维建模,获得其三维模型,然后将模型通过软件处理为增材制造设备所需的文件。然后利用增材制造设备,装配原料和工作气体等等,并设置打印参数,进行打印制作。

[0058] 一些示例中,根据打印材料的不同,上述的增材制造可以是结合激光/电子束(或者其他增材制造工艺所采用的方法)的增材制造方案。其中激光/电子束的选择主要根据扫

描的速度、材料的熔点、目标打印产品的尺寸和规格、打印层的厚度等等而确定,并无特别的限定。

[0059] 如前述,在金属支撑体300a中,包括致密金属体201a和多孔金属体100a。其中,致密金属体201a可以作为整个固体氧化物燃料电池/电解池400(当然包括多孔金属体)的支撑结构;同时,多孔金属体100a也相应可以作为固体氧化物燃料电池/电解池400中的电池/电解池功能层401(阳极-电解质-阴极)的支撑结构,并且其还可以提供用以作为上述电池/电解池功能层401提供燃料的途径通道(如气体流道202)。

[0060] 因此,致密金属体201a和多孔金属体100a在形状、材料和微观结构可以存在区别。并且这可以通过对激光/电子束辅助的增材制造参数选择而实现。此外,在制作金属支撑体300a还应当考虑其与电池/电解池功能层401的热膨胀系数匹配,以防止金属支撑体300a和电池/电解池功能层401因热膨胀系数的差异而在工作时因产生的热的累积或不能发散而产生裂纹等问题。

[0061] 本申请示例中,在增材制造的过程中,控制激光/电子束的扫描间距,以调整打印材料的熔池间距,从而形成致密金属体201a和多孔金属体100a。具体而言,使制作致密金属体201a的扫描间距小于制作多孔金属体的扫描间距。因此,当扫描间距较大时,相邻的熔池间距更大,从而形成孔洞,以达到制作多孔结构。相应地,当扫描间距较小时,相邻的熔池彼此紧邻(无间隙)或者间隙较小,从而形成致密结构。优选地,制作致密金属体201a的扫描间距为0.05至0.15mm,或者0.05至0.10mm;而制作多孔金属体100a的扫描间距为0.1至0.5mm,或者0.2至0.4mm。

[0062] 除此之外,在进行增材制造操作的过程中,还可以对激光/电子束功率进行有选择性的控制。

[0063] 例如,制作致密金属体201a的激光/电子束功率大于等于制作多孔金属体的激光/电子束功率。示例性地,制作致密金属体201a的激光/电子束功率100至400W;制作多孔金属体的激光/电子束功率为50至250W。

[0064] 进一步地,如前述,在制作上述的多孔金属体100a或金属支撑体300a的基础上,还可以获得固体氧化物燃料电池/电解池400。更进一步地,示例中还提出了一种电堆,其包括多个固体氧化物燃料电池/电解池400,且各个固体氧化物燃料电池/电解池400独立配置并串联连接。

[0065] 在上述的固体氧化物燃料电池/电解池400中,其包括电池/电解池功能层401和金属支撑体300a(当然也包括多孔金属体100a或多孔金属体100b),能够实现自密封性(这可以通过在制作电池/电解池功能层401中的后续提及的电解质层4012后实现),从而有助于简化制作工艺。

[0066] 其中,电池/电解池功能层401包括依次层叠的阳极层或阴极层4013、电解质层4012以及阴极层或阳极层4011。通过热喷涂、流延成型、丝网印刷或者化学气相沉积方式在使用增材制造方式制作的金属支撑体300a上涂覆例如陶瓷材料,从而分别制作电池/电解池功能层401中的各层。

[0067] 并且,电池/电解池功能层401是以层叠的方式结合于多孔金属体100a或金属支撑体300a之上。在本申请图示结构中,如图7所示,电池/电解池功能层401是以阳极层或阴极层4013与金属支撑体300a中的多孔金属体100a直接地接触。其中,为了促进阳极层或阴极

层4013在多孔金属体100a上的制作和牢固结合,还可以在固体氧化物燃料电池/电解池400中配置过渡层(图未绘示)。过渡层作为多孔金属体和阳极层或阴极层4013之间的过渡结构,因此其是直接地形成于多孔金属体100a或金属支撑体300a之上。

[0068] 以上结构由图7所示的单面的固体氧化物燃料电池/电解池400所公开。即在金属支撑体300a的厚度方向的一侧具有多孔金属体,并在其上对应设置电池/电解池功能层401。在另一些示例中,金属支撑体300b的厚度方向两侧分别为多孔金属体100a,相应地,分别在两个多孔金属体100a制作电池/电解池功能层401。同时,作为燃料的注入通道,在金属支撑体300b的两侧均具有气体流道202,如图8所示。其中的致密金属体201b的两侧均具有气体流道202,结构如图4所示。在这样的固体氧化物燃料电池/电解池500中,电池/电解池功能层401的数量为两个,且通过共用的致密金属体201b对称分布成型为一体。

[0069] 在上述图示结构中,金属支撑体300a的致密金属体201a具有更大的纵截面面积,而多孔金属体、电池/电解池功能层401的纵截面面积则相对更小。且大体上,多孔金属体、阳极层或阴极层4013和阴极层或阳极层4011具有大体上一致的纵截面面积。因此,沿金属支撑体300a的厚度方向而言,阳极、阴极和多孔金属体的投影大致重合。而电解质层4012具有略大于阳极层或阴极层4013的纵截面面积,从而使得电解质层4012的周缘是凸出到阳极层或阴极层4013的周缘之外的,并且还能够对金属支撑体300a起到密封。

[0070] 在进一步的研究中,基于上述方案制作的金属支撑型自密封固体氧化物燃料电池/电解池,在部分示例中,其工作条件和输出功率等存在波动。发明人认为,这可能是由于电池的燃料输送稳定性变差所导致的。

[0071] 进一步的研究中,发明人意外地发现,这是来自于金属支撑框体(或称金属支撑体)中的燃料通道(气体流道202)的形变,而引起其中的燃料流量/正常输送发生波动。对此进行分析和实验确认,这与多孔金属体、致密金属体以及其中的气体流道的结构尺寸相关联。

[0072] 例如,由于多孔金属体覆盖在致密金属体上,因此,多孔金属体是悬空在致密金属体的燃料通道上。多孔金属体被致密金属体所支撑。当其不能够提供稳定的支撑时,会导致多孔金属体向燃料通道内凹陷,从而改变燃料通道的形状和截面积,从而影响其中的燃料的流量。并且这样改变是逐渐产生的,即在电池使用一段时间后发生,因此,并不能预先发现。

[0073] 此外,由于多孔金属体的坍塌会导致其中的孔隙结构和形状发生改变,从而进一步劣化燃料的顺利传输。

[0074] 有鉴于此,在本申请的部分示例中选择对电池的结构尺寸进行控制,以提高其结构稳定性。在图5所示的金属支撑体中,燃料通道道具有多个隔离壁(图示结构中为四个)、五个子流道。其中子流道由相邻两者限定。

[0075] 参阅图1至图4,在这样的结构中,子流道的宽度D2为0.5-10毫米,隔离壁D3的厚度为不小于0.1毫米。同时,致密金属体的厚度D4不小于0.3毫米(致密金属体的最厚部分的厚度D6不小2毫米),多孔金属体D1的厚度不小于0.1毫米。进一步地,当电池/电解池功能层的数量为两个(如图6所示),金属支撑体201b具有由分隔壁间隔开的两个独立的燃料流道,且分隔壁的厚度D5不小于0.2毫米。发明人发现在上述的结构尺寸范围内,才能比较好地达到制作的电池结构,不塌陷、有足够的支撑力。

[0076] 以下结合实施例对本申请作进一步的详细描述。

[0077] 实施例1

[0078] 以SS430为制作材料,进行基于增材制造的金属支撑自密封固体氧化物燃料电池/电解池的说明。

[0079] 1.首先采用三维制图软件对金属支撑体包含的多孔金属体、致密金属体和气体流道进行三维建模。

[0080] 2.将三维建模完成的金属支撑体模型导出,并利用切片软件对三维模型进行切片处理。切片完毕后,导入增材制造设备所自带的参数编辑软件中。

[0081] 3.在增材制造设备的参数编辑软件中,对多孔金属体和致密金属体进行激光/电子束参数的编辑和设置。其中致密金属板的激光/电子束扫描间距较多孔金属体小,激光/电子束功率较多孔金属体大。致密金属板的扫描间距为0.1mm,功率为150W,扫描速度为700mm/s。多孔金属体的扫描间距为0.25mm,功率为250W,扫描速度为1400mm/s。

[0082] 4.激光/电子束参数设置完毕后,对增材制造的基板的预热温度、设备的铺粉速度、保护气的压力等进行设置。本实施例中材料SS430,预热温度选择80℃,设备的铺粉速度为100mm/s,保护气的压强为0.65bar(巴)。

[0083] 5.设置参数完毕后,导入增材制造机进行打印。

[0084] 打印完毕后致密金属体成型为致密的实体结构,而多孔金属体由于激光/电子束扫描间距较大,相邻熔池存在间距,因而形成多孔区。

[0085] 6.对所述金属支撑体表面进行喷砂、粗化或清洗处理。采用热喷涂、流延成型、丝网印刷或者化学气相沉积方法依次在金属支撑上制备阳极、电解质和阴极或阴极、电解质以及阳极,利用电解质的致密结构实现固体氧化物燃料电池/电解池的自密封。

[0086] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

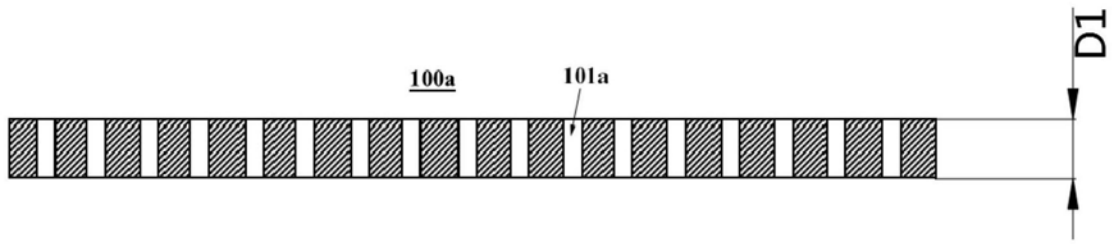


图1

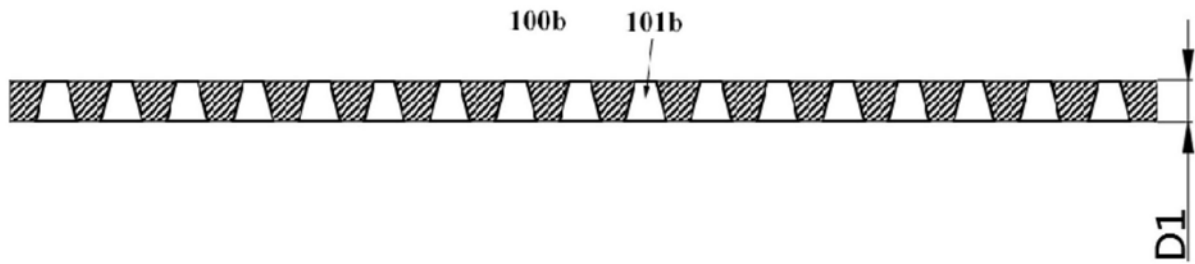


图2

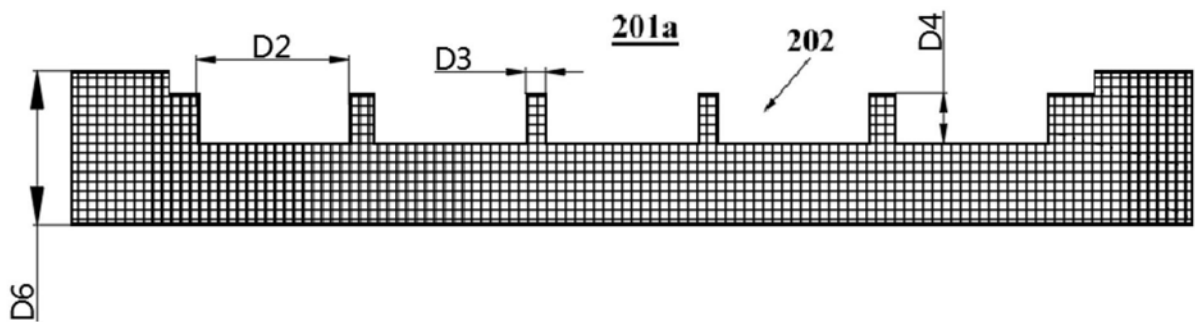


图3

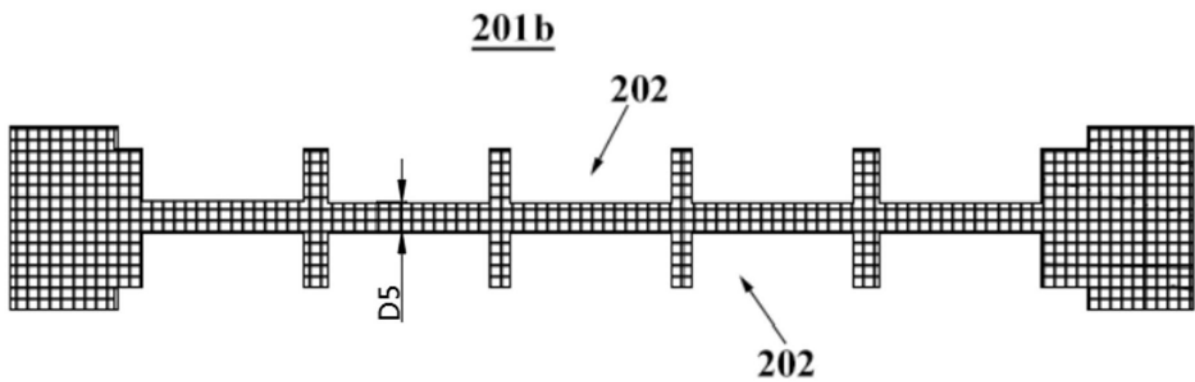


图4

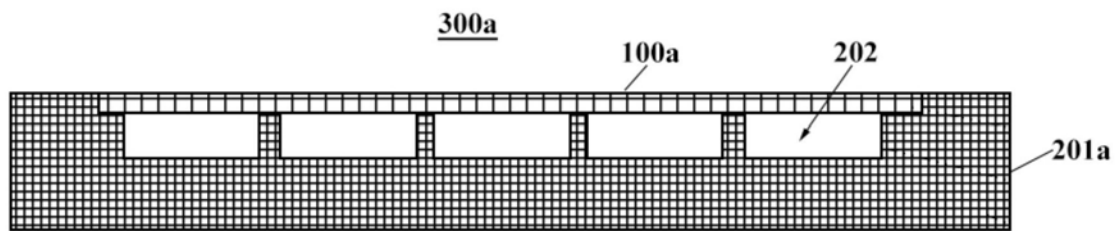


图5

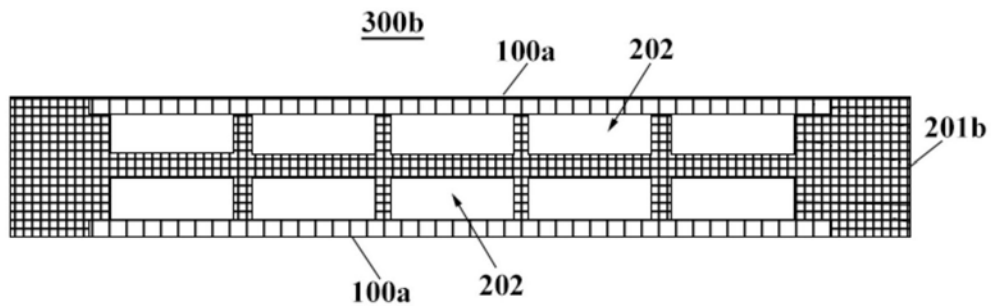


图6

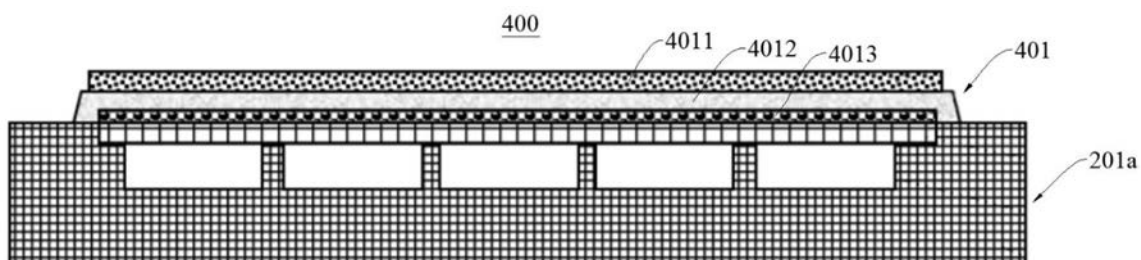


图7

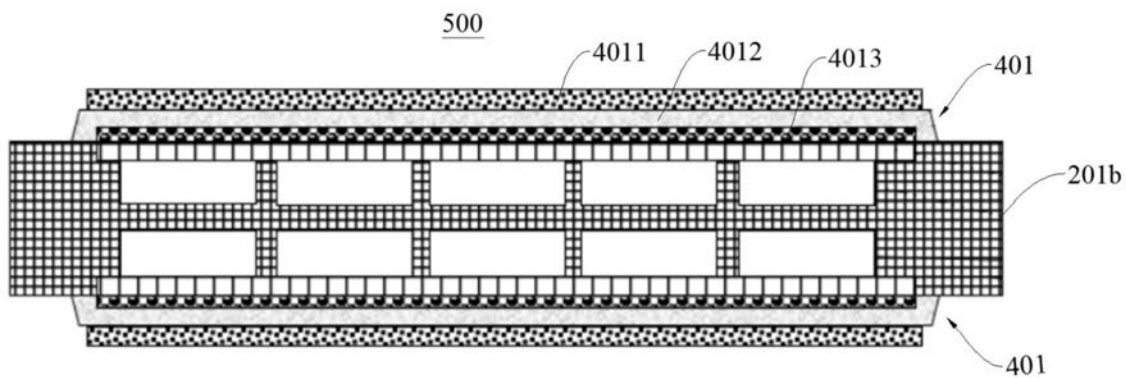


图8