



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1759201 B

(45) 授权公告日 2010.04.14

(21) 申请号 200480006226.7

(22) 申请日 2004.02.06

(30) 优先权数据

10309968.9 2003.03.07 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/DE2004/000198 2004.02.06

(87) PCT申请的公布数据

W02004/079033 DE 2004.09.16

(73) 专利权人 于利奇研究中心有限公司

地址 德国于利奇

(72) 发明人 R·瓦森 D·哈蒂拉马尼

H·P·布赫克雷默 F·蒂茨

J·E·德林 R·西格尔特

F·特雷格尔 D·施特弗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吴立明 张志醒

(51) Int. Cl.

G23C 4/02 (2006.01)

G23C 4/18 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2002/0164523 A, 2002.11.07, 全文.

DE 4228779 A1, 1994.03.03, 全文.

EP 0794265 A2, 1997.09.10, 全文.

GB 2016361 A, 1979.09.26, 全文.

审查员 倪永乐

权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制造包含金属载体和阳极功能层的层系的方法

(57) 摘要

本发明的目标是经热喷镀过程(例如大气等离子体喷镀、真空等离子体喷镀、高速火焰喷镀)制造完整的高温燃料电池。在此,通过同样借助热喷镀方法在基底上制造载体衬底来简化制造方法并使其更廉价。该基底或其上淀积的中间层可以有利地被溶解或被分解掉,以致具有其上淀积的层的载体衬底以极其简单的方式可与然后不再必需的基底分离。上述方法有利地使得只借助热喷镀方法制造高温燃料电池的所有层成为可能。

1. 用于制造包含至少一个金属载体和阳极功能层的层系的方法,其包含以下步骤
 - 借助热喷镀方法,金属粉末被喷镀到基底上作为载体层,
 - 借助热喷镀方法,另一成分被淀积到载体层上作为阳极功能层,
 - 层系从基底脱离。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,选择在温度高于 300℃时热分解用于脱离层系的塑料层作为基底。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,选择通过溶剂溶解用于溶解层系的盐层作为基底。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,层系的脱离通过机械加工来实现。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,在基底上,在淀积载体层之前淀积中间层,并且通过去除或溶解中间层实现从基底脱离层系。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中,选择在温度高于 300℃时热分解用于脱离层系的塑料层作为中间层。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中,选择通过溶剂溶解用于溶解层系的盐层作为中间层。
8. 根据权利要求1至7所述的方法,其中,金属粉末被用于热膨胀系数在 $10 \times 10^{-6}/K$ 和 $13 \times 10^{-6}/K$ 之间的载体层。
9. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,为了构造载体层采用包含铁素体钢或铬基合金的金属粉末。
10. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,构造孔隙率大于 15%载体层。
11. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,除了金属粉末之外,用作位置夹具的至少一有机成分被用于构造载体层。
12. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,除了金属粉末之外,采用用作位置夹具的聚酯或碳来构造载体层。
13. 根据前述权利要求11所述的方法,在构造载体层之后,至少部分地热去除所述位置夹具。
14. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,采用镍或氧化镍和完全稳定的氧化锆作为用于构造作为第二层的阳极功能层的成分。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中,采用粒度小于 $5 \mu m$ 的镍或氧化镍和完全稳定的氧化锆。
16. 根据前述权利要求1至7之一所述的方法,其中,作为第二层的阳极功能层借助于热悬浮液喷镀方法来淀积。
17. 根据前述权利要求1至7所述的方法,其中,借助于热喷镀方法在阳极功能层上淀积电解质层作为第三层。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,针对第三层采用完全稳定的氧化锆。
19. 根据前述权利要求17所述的方法,其中,在淀积第三层期间,调节温度在 180℃以上。
20. 根据前述权利要求17至19之一所述的方法,其中,淀积层厚为至少 $5 \mu m$ 的第三层。

21. 根据前述权利要求 17 至 19 之一所述的方法,其中,借助于热悬浮液喷镀方法来淀积第三层。

22. 根据前述权利要求 17 至 19 之一所述的方法,其中,借助于热喷镀方法在第三层上淀积阴极功能层作为第四层。

23. 根据权利要求 22 的方法,其中,针对第四层采用由钙钛矿和完全稳定的氧化锆构成的混合物。

24. 根据前述权利要求 22 所述的方法,其中,淀积层厚为至少 $5\mu\text{m}$ 的第四层。

25. 根据前述权利要求 22 所述的方法,其中,借助于热悬浮液喷镀方法来淀积第四层。

26. 根据前述权利要求 22 所述的方法,其中,借助于热喷镀方法在第四层上淀积阴极作为第五层。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中,针对第五层采用至少一个钙钛矿。

28. 根据前述权利要求 26 至 27 之一所述的方法,其中,针对第五层采用粒度大于 $50\mu\text{m}$ 的粉末。

29. 根据前述权利要求 26 至 27 之一所述的方法,其中,除了钙钛矿粉末之外,为了构造第五层采用至少一有机成分。

30. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述机械加工通过锯或刨来实现。

31. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,构造孔隙率大于 20% 的载体层。

32. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,采用粒度小于 $1\mu\text{m}$ 的镍或氧化镍和完全稳定的氧化锆。

33. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,在淀积第三层期间,调节温度在 200°C 以上。

34. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,淀积层厚为至少 $20\mu\text{m}$ 的第三层。

35. 根据权利要求 24 所述的方法,其中,淀积层厚为至少 $20\mu\text{m}$ 的第四层。

36. 根据权利要求 1 至 7 之一所述的方法,其用于制造高温燃料电池,该高温燃料电池包含阳极功能层、布置在阳极功能层上的电解质层、布置在电解质层上的阴极功能层以及布置在阴极功能层上的另一层。

制造包含金属载体和阳极功能层的层系的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造层系、尤其是用于制造包含至少一个金属载体和阳极功能层的层系的方法。这种层系总是在高温燃料电池中被采用。

背景技术

[0002] 为了制造针对高温燃料电池的单个成分,各种不同的方法已证实是合适的。其中,大气等离子体喷镀、真空等离子体喷镀和高速火焰喷镀属于这些方法。等离子体喷镀是现代技术,以便尤其是为构件的表面配备具有特殊特性的层。比较多的材料可被用作层的载体(衬底)。在制造层的情况下,粉末状粒子在热的等离子体束内熔化、加速并由此被喷镀到衬底表面上。该粒子在那里固化,并且保持粘着。通过粒子的重复的淀积也可以制成大厚度的层。

[0003] 在为了制造单个燃料电池成分应用热喷镀过程时的问题是:必须将衬底形式的载体用于涂层。为此,目前通常应用由金属纤维或金属毡构成的骨架或多孔粉末冶金制造的平板。随后在该结构(载体)上淀积第一功能层、例如阳极。

[0004] 在这里针对该衬底的高成本和高花费的制造技术应被列为缺点。

[0005] 经粉末工艺的成型方法由复合材料、如Ni/YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)或NiO/YSZ制造的衬底具有的缺点为:该衬底在机械上不再是稳定的。在经热喷射法制造针对高温燃料电池的这种层系时,经常产生大的温度波动,这种温度波动可在衬底内产生不利的巨大的热应力并导致该衬底断裂。

[0006] 在至今为止常用的载体衬底中出现的另外的问题通过通常利用等离子体喷镀调节的相当粗的孔隙率引起。这不利地导致燃料电池不充分的电化学特性数据。

发明内容

[0007] 本发明的任务是提出一种合适的载体衬底、尤其是用于制造燃料电池成分的载体衬底。本发明的另一任务是使得一种廉价的和简单的用于制造这种载体衬底的方法可供使用。

[0008] 本发明的任务通过带有所有根据主权利要求的特征的方法来解决。本方法的有利的改进方案在回引该主权利要求的从属权利要求内找到。

[0009] 本发明提供了一种用于制造包含至少一个金属载体和阳极功能层的层系的方法,其包含以下步骤

[0010] - 借助热喷镀方法,金属粉末被喷镀到基底上作为载体层,

[0011] - 借助热喷镀方法,另一成分被淀积到载体层上作为阳极功能层,

[0012] - 层系从基底脱离。

[0013] 本发明所基于的思想基于以下假设:不仅高温燃料电池的单个功能层可有利地借助等离子体喷镀来制造,而且为此必需的载体衬底也可借助等离子体喷镀来制造。

[0014] 在这里描述的本发明的方法中,真正的衬底(以下称为载体结构)有利地直接经

热喷镀过程来制造。为了制造这个载体结构,合适的金属粉末经热喷镀方法被喷镀到基体上。该基体优选地配备有可容易去除的涂层(分离层)。这种可分解的分离层能以简单的方式在涂层过程之后脱离载体衬底。该分离层可以例如被安排为通过浸渍过程或喷射过程淀积的塑料覆层。在这种情况下随后将可能实现热去除。但是分离层也可以是例如通过干燥溶液或者通过热喷镀方法沉积的盐层。在这种情况下,分离层将可能通过合适的溶剂(例如,水)来被去除。可替换地,载体结构也可以通过机械加工(锯或刨)来与衬底分离。

[0015] 载体结构本身经过金属粉末的喷镀来制造,该金属粉末尤其是针对制造燃料电池成分而具有以下特性。该金属粉末应当有利地具有与其余的燃料电池成分匹配的膨胀系数、也就是约 $10-13 \times 10^{-6}/K$ 。此外,在表面上应当在高温氧化的条件下构造能导电的氧化皮。针对这种应用优选地构造氧化铬或氧化镁保护层的铁素体钢。可替换地,例如在 $CrFeY$ 基底上也应用铬基合金。载体结构应当具有高的、开口孔隙率(尤其是大于 15%),以便气体传输不再受到大的阻力。相应的孔隙率可以容易地经热涂层来调节。在此,优选地应用粗粉末(粒度 $> 50 \mu m$),该粉末以前利用冷喷镀条件、也就是只部分熔化金属粒子来沉积。附加的提高孔隙率在热喷镀期间通过引入有机成分(例如聚酯)或碳或其它合适的位置夹具是可能的。这种有机成分或位置夹具事后通过热处理很容易去除。针对载体结构的有利的层厚尤其是位于 0.3 和 3mm 之间。

[0016] 在基底上淀积载体结构之后,借助于热喷镀方法给载体结构涂层有例如由带有镍或氧化镍附加物的完全稳定的氧化锆(YSZ)构成的阳极功能层。YSZ 和镍或氧化镍的重量比应当有利地处于约 50% / 50%。在此,特别细的孔隙率可以通过应用悬浮液作为热喷镀的起动材料来实现(热悬浮液喷镀)。以这种方式,要淀积的材料(例如 $8YSZ/NiO$)作为相当小($< 1 \mu m$)的粉末被输送给喷镀过程。优选的层厚处于 5 和 $50 \mu m$ 之间。

[0017] 此后,阳极功能层可选地经热喷镀方法配备有浓电解质。针对合适的电解质的优选的材料在这里也是完全稳定的氧化锆(例如 YSZ)。电解质的密度通过合适的喷镀参数来调节。在这种情况下,高衬底温度($T > 200^\circ C$)、尽可能热的喷镀参数、也就是尽可能完全熔化粒子以及每个结的高的层厚($> 5 \mu m$)是重要的,因为这些参数对避免微裂缝有利,并因此实现密的层沉积。但是,如此来选择该参数,以致阻止分段裂缝、如通常在过高的层厚的情况下出现的分段裂缝那样。这种金属的载体衬底相对传统的 NiO/YSZ 基上的阳极衬底并通常也相对陶瓷材料提供决定性的优点,即该金属的载体衬底可以承受强热负载并因而必要的热喷镀条件是可调节的。如果电解质的孔隙率还应被进一步降低,则层的热后处理是可能的。可替换地,在这里也可以采用热悬浮液喷镀,因为所应用的细粒子在合适的过程引导时可实现密的层沉积。层厚位于 5 和 $100 \mu m$ 之间的范围中。

[0018] 作为其他的、可选的层,经热喷镀沉积阴极功能层、例如由钙钛矿粉(例如 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ 或 $La/Sr/Fe/Co$ 基钙钛矿)与 YSZ 构成的混合物。在这种情况下,在 5 和 $50 \mu m$ 之间的厚度称作典型的层厚。这里也有目的地经热悬浮液喷镀调节细的多孔结构。

[0019] 由钙钛矿(例如 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$)构成的阴极也可选地通过热喷镀方法被淀积为针对高温燃料电池的最后一层。这里与在载体衬底制造时相类似地,最初粗粉末($> 50 \mu m$)在冷的喷镀参数的情况下被加工。这里为了提高孔隙率也可能应用有机成分。

[0020] 附图说明随后,本发明的主题根据三幅附图和实施例详细加以说明,而本发明的主题并不由此来限制。

[0021] 其中：

[0022] 图 1 示出通过等离子体喷镀制造的、由具有约 22% 的孔隙率的铁素体钢构成的载体层的图像。

[0023] 图 2 示出通过大气等离子体喷镀在附加聚酯的情况下制造的、由具有约 33% 的孔隙率的氧化锆构成的载体层的图像。

[0024] 图 3 示出通过悬浮液等离子体喷镀制造的、由完全稳定的氧化锆 (YSZ) 构成的细的多孔层的图像。

具体实施方式

[0025] 经利用 F4 喷灯的大气等离子体喷镀, 在利用聚合物涂层的、由 ST37 构成的钢衬底上沉积 Cr5FeY 合金。聚酯被用作在喷镀时的有机附加成分。与聚酯引入结合应用冷的过程参数 (功率约 40kW, 喷镀间距 120mm), 在燃烧聚酯之后, 孔隙率的调节允许显著超过 30%。层厚约为 1mm。

[0026] 经大气悬浮液等离子体喷镀, 由 55% 的 NiO/45% 的 YSZ 构成的细多孔层 (孔隙率 > 25%) 在该层上被沉积。悬浮液的固体含量处于 25 个重量百分比。在 F4 喷灯的功率为 47kW 时, 喷镀间距为 70mm。

[0027] 电解质沉积借助大气等离子体喷镀在应用细粒的、熔化的破碎的 YSZ 粉末的情况下实现。在此, 衬底温度约为 350℃。喷灯功率为 50kW, 喷镀间距为 80mm。所调节的层厚为 50 μm。

[0028] 此后, 通过大气悬浮液等离子体喷镀将阴极功能层沉积为细多孔层 (孔隙率 > 25%)。所应用的悬浮液由固体含量约为 25 个重量百分比的 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /YSZ 构成。层厚为 30 μm。在 F4 喷灯的功率为 47kW 时, 喷镀间距为 70mm。

[0029] 最后一层再次利用为聚酯粉末的附加物经过大气等离子体喷镀来制造。冷喷镀参数与要燃烧的聚酯一起导致 > 30% 的孔隙率。聚酯粉未经独立的喷射器被导入等离子体火焰的相对冷的区域, 以便避免在等离子体中燃烧。层厚为 50 μm。

[0030] 作为最后的处理步骤, 为了与基底分离和为了去除聚酯将层系在空气中保持在 600℃, 可替换地, 也可以在燃料电池启动时实现燃烧。

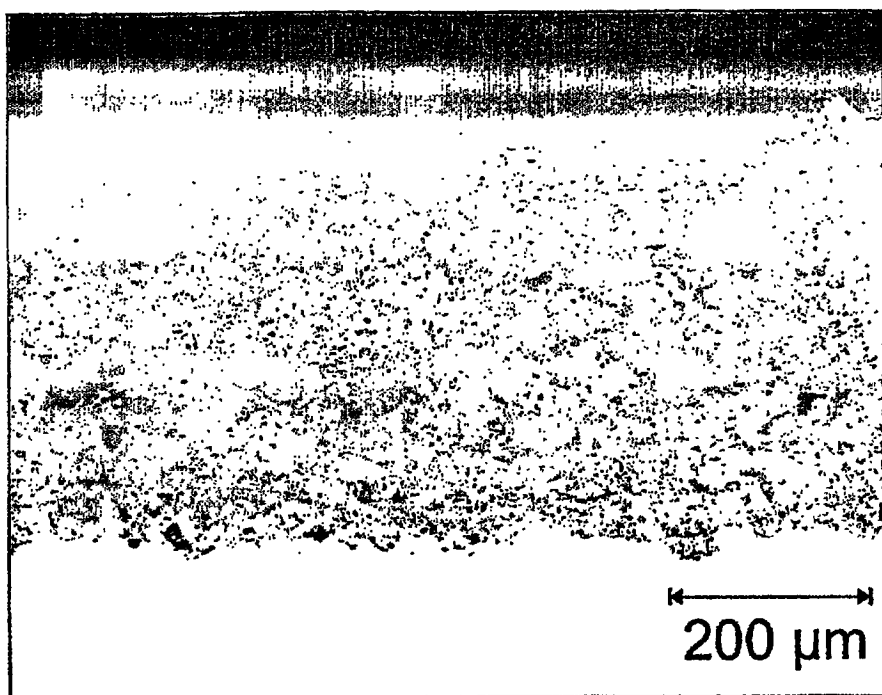


图 1

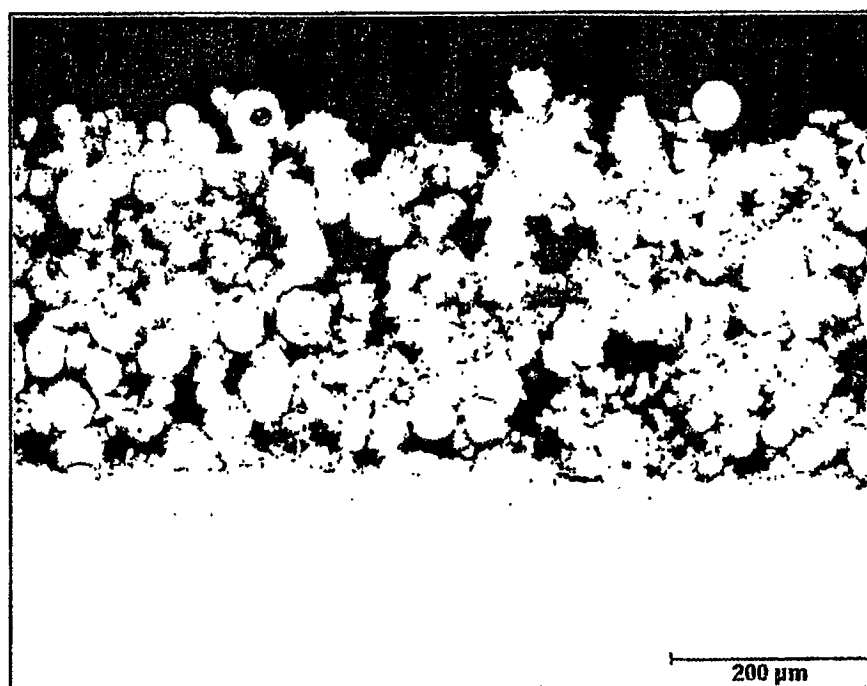


图 2

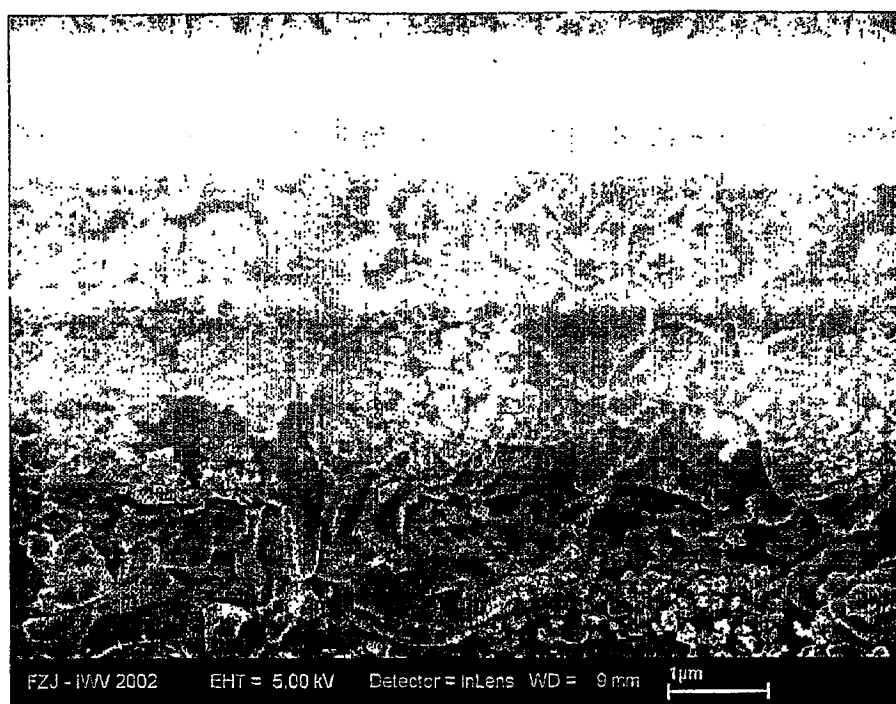


图 3