

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810129800.8

[51] Int. Cl.

*H01M 8/10 (2006.01)*

*H01M 8/12 (2006.01)*

*H01M 8/02 (2006.01)*

*H01M 4/88 (2006.01)*

*H01M 4/86 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年3月4日

[11] 公开号 CN 101378133A

[22] 申请日 2008.8.29

[21] 申请号 200810129800.8

[30] 优先权

[32] 2007.8.31 [33] DK [31] PA200701242

[71] 申请人 丹麦技术大学

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 P·H·拉森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

金属支承的固体氧化物燃料电池

[57] 摘要

本发明涉及金属支承的固体氧化物燃料电池。可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池：提供金属载体层；在该金属载体层上形成阴极前体层；在阴极前体层上形成电解质层；烧结获得的多层结构；以任何顺序进行以下步骤：通过浸渍该阴极前体层形成阴极层，和在该电解质层上形成阳极层；特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括：将阻隔材料前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和阴极前体层中，并随后进行热处理。

1. 可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池:

- 提供金属载体层;
- 在该金属载体层上形成阴极前体层;
- 在阴极前体层上形成电解质层;
- 烧结获得的多层结构;
- 以任何顺序进行以下步骤:
  - 通过浸渍该阴极前体层形成阴极层, 和
  - 在该电解质层上形成阳极层;

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和阴极前体层中, 并随后进行热处理。

2. 可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池:

- 提供金属载体层;
- 在该金属载体层上形成电解质层;
- 烧结获得的多层结构;
- 以任何顺序进行以下步骤:
  - 通过浸渍该金属载体层形成阴极层, 和
  - 在该电解质层上形成阳极层;

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和电解质层中, 并随后进行热处理。

3. 根据权利要求1或2的可逆固体氧化物燃料电池, 其中在形成阴极层的步骤之前, 进行在电解质层上形成阳极层的步骤, 包括:

- 在烧结获得的多层结构之前在电解质层上形成阳极前体层,
- 在烧结获得的多层结构之后, 用包含选自 Ni、Ce、Gd 和它们的混合物的化合物的前体溶液或悬浮体浸渍阳极前体层;

该方法在形成所述阴极和阳极层之前进一步地包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层、阴极前体层和阳极前体层中, 并随后进行热处理。

4. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池, 其中阻隔材料的浸渍步骤通过真空渗入进行。

5. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中阻隔材料包含经掺杂的二氧化铈。

6. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中阻隔材料的前体溶液或悬浮体是经掺杂的二氧化铈的硝酸盐溶液或平均直径为 2 - 100nm 的经掺杂的二氧化铈颗粒的胶体悬浮体。

7. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，进一步包括在所述金属载体层和所述阴极前体层之间提供一个或多个中间过渡层。

8. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中金属载体层包含 FeCrMx 合金，其中 Mx 选自 Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 和它们的混合物，和约 0-约 50 vol% 金属氧化物，其中该金属氧化物选自经掺杂的氧化锆、经掺杂的二氧化铈、Mg/Ca/SrO、CoOx、MnOx、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuOx、ZnO<sub>2</sub>、VOx、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MoOx、WOx、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和它们的混合物。

9. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中阴极层包含经掺杂的氧化锆和/或经掺杂的二氧化铈和/或 FeCrMx 合金，和进一步地至少一种选自以下的材料： $(La_{1-x}Sr_x)_sMnO_{3-\delta}$  和  $(A_{1-x}B_x)_sFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  其中 A = La、Gd、Y、Sm、Ln 或它们的混合物，和 B = Ba、Sr、Ca 或它们的混合物，和 Ln = 镧系元素。

10. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中电解质层包含经掺杂的氧化锆或经掺杂的二氧化铈。

11. 根据前面权利要求任一项的可逆固体氧化物燃料电池，其中该形成的阳极层是氧化还原稳定的阳极，其包含 Ni - 氧化锆或 Ni - 二氧化铈或选自  $La(Sr)Ga(Mg)O_{3-\delta}$ 、 $SrCe(Yb)O_{3-\delta}$ 、 $BaZr(Y)O_{3-\delta}$  和它们的混合物的材料。

12. 可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池：

- 提供阳极载体层；
- 在阳极载体层上形成阳极前体层；
- 在阳极前体层上形成电解质层；
- 在所述电解质上形成阴极前体层；
- 烧结获得的多层结构；
- 以任何顺序进行以下步骤：

-通过浸渍该阳极前体层形成阳极层, 和

-通过浸渍该阴极前体层形成阴极层;

特征在于该方法在形成所述阴极和阳极层之前进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体至少浸渍到阴极前体层中, 并随后进行热处理。

13. 可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池:

-提供阳极载体层;

-在该阳极载体层上形成阳极层;

-在该阳极层上形成电解质层;

-在所述电解质上形成阴极前体层;

-烧结获得的多层结构;

-通过浸渍阴极前体层在电解质上形成阴极层;

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到阴极前体层中, 并随后进行热处理。

## 金属支承的固体氧化物燃料电池

### 技术领域

本发明涉及(可逆(reversible))固体氧化物燃料电池(SOFC),其包括阳极载体(anode support)或金属载体并用结合在燃料电池内的阻隔材料(barrier material)进行保护。特别地,本发明涉及(可逆)固体氧化物燃料电池(SOFC),其包括在该金属载体侧具有阴极的金属载体和渗透到金属载体层和阴极前体层中的阻隔材料。本发明还涉及金属支承的在阳极侧被保护的固体氧化物燃料电池,其中阻隔材料同样被渗透到阳极前体层中。本发明还涉及阳极支承的固体氧化物燃料电池,具有被渗透到这些电池的阴极前体层中的阻隔材料。

### 背景技术

固体氧化物燃料电池(SOFC)的传统制造工艺包括提供金属载体,在其上形成阳极层,然后施加电解质层。干燥如此形成的半电池,然后通常在还原气氛中进行烧结。最后,在其上形成阴极层以便获得全电池(complete cell)。然而,在半电池的烧结期间,在金属载体和阳极材料之间发生不希望的反应,对整体电池性能产生负面影响。

WO-A2-2005/122300 涉及在金属载体侧具有阳极的固体氧化物燃料电池,其包含金属载体,该金属载体的边界有(ending in)基本上纯的电子导电氧化物,其防止阳极的金属与所述金属载体(其通常是铁素体不锈钢)的反应。全电池在金属载体上面包含活性阳极层、电解质层、活性阴极层和到单相 LSM 的阴极集电器的过渡层。在电解质层和阴极层之间提供不连续的阻隔层以便通过防止阳离子从阴极层扩散进入电解质层而提高阴极层的使用寿命。

WO-A2-2006/082057 公开了燃料电池,其中阴极层被提供在金属载体(通常是铁素体不锈钢载体)上,由此使得可以提供耐用电池,其同时消除否则在设计中遇到的金属载体的劣化问题,其中阳极层被提供在金属载体侧。通过在金属载体上具有阴极层,活性阳极组分(如 Ni)与该载体的铁素体钢的反应被避免。经掺杂的二氧化铈的不连续阻隔层被提供在电解质和阴极层之间以防止阳离子从阴极扩散到电解质。在金属载体

侧提供阴极能够使电池更耐用。提高了选择阳极材料的自由度，同时增强了氧化还原稳定性。然而，仍然能够发生金属载体的腐蚀并且严重损害这种否则非常具有吸引力的电池设计的实用性。而且，在通常为 700 °C-900 °C之间的 SOFC 的运行温度，存在于金属载体(其通常是铁素体不锈钢)中的铬，具有强的迁移到阴极中的倾向并且由于电池的退化通过显著降低能量密度而严重损害电池的性能。这种现象在本领域中被称为 Cr-中毒。

D.E. Alman 等人, *Journal of Power Sources* 168 (2007) 351-355 描述了燃料电池的制备，其中薄的并且致密的铁素体不锈钢金属片被凿孔以形成具有开槽图案的集电器，其允许空气通过到达阴极。然后该凿孔金属片用二氧化铈进行涂覆并随后被附着在纽扣电池的阳极或阴极侧。该纽扣电池在电解质-阴极界面处包含薄的掺杂 Gd 的二氧化铈层。在金属表面上提供二氧化铈涂层(作为薄氧化物层)降低了由于 Cr 中毒导致的电池退化。然而，只有金属的外表面用二氧化铈进行涂覆。

希望的是，能够提供固体氧化物电池，其是耐用的并且具有比现有技术电池更高的腐蚀稳定性和更高的抗 Cr-中毒性。

### 发明内容

现在，我们已经发现通过贯穿电池的层提供阻隔材料(providing a barrier material throughout the layers of the cell)，能够增强金属载体以及存在于结构中的其他金属组件(如，互连线(interconnects))的腐蚀稳定性。通过提供被沉积在电解质层上的阻隔材料(但其渗透到阴极前体层和金属载体层中)，防止了在空气电极(阴极)材料和电解质材料之间的界面反应，同时增强了金属载体的腐蚀稳定性和避免了阴极的 Cr-中毒。

根据本发明，提供了可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池：

- 提供金属载体层；
- 在金属载体层上形成阴极前体层；
- 在阴极前体层上形成电解质层；
- 烧结获得的多层结构；
- 以任何顺序进行以下步骤：
  - 通过浸渍该阴极前体层形成阴极层，和

-在所述电解质层上形成阳极层;

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和阴极前体层中, 并随后进行热处理。

从而将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和阴极前体层中。然而, 阻隔材料还可以被浸渍到固体氧化物燃料电池的其他层中, 如, 浸渍到以下定义的一个或多个过渡层(transition layer)中。作为所述方法的结果, 电解质也将被阻隔材料覆盖。电解质层是气密性的, 因此阻隔材料被施加在它的上面而不是在它里面。然后在形成所述阴极层之前, 将阻隔材料沉积在电解质层面对阴极的一侧。这消除了阴极和电解质材料之间不希望的反应, 特别地阴极中的 La 和/或 Sr 氧化物和在电解质中的  $ZrO_2$  之间的反应, 其易于反应并在电池中形成电绝缘性的中间层并因此降低其电化学活性。

如在本文中使用的, 术语可逆固体氧化物燃料电池表示当在该电池中的电流被反转时燃料电池的反应被反转的电池, 并且该固体氧化物电池(SOC)用作电解装置(SOEC)。

如在本文中使用的, 术语多层结构和半电池可交换使用。这些术语包括层状结构, 其包含金属载体层、任选的一个或多个过渡层、一个或多个阴极前体层, 和电解质层。对于其中电解质被直接附着在金属载体上的电池, 术语多层结构包括层状结构, 其包含金属载体层、任选的一个或多个过渡层, 和电解质层。术语多层结构还可以包括其中另外提供一个或多个阳极前体层的实施方案, 或其中载体不是金属的(例如, 阳极支承的结构)的实施方案。

阻隔材料能够渗透到电池中并被分布在包含多孔金属载体和前体层的阴极室中的颗粒表面上和致密电解质的表面上。本发明因此包括具有被浸渍的阻隔材料的金属支承电池, 该阻隔材料被分散贯穿燃料电池的层, 优选地是除了阳极层以外的所有层, 但仍然沉积在电解质面对阴极侧的表面上。阻隔材料防止阴极(空气电极)材料和电解质材料之间的界面反应, 如阳离子从阴极催化剂向电解质层和向阴极前体的扩散, 因此提高电性能和电池的寿命。阻隔材料还防止铬从金属载体迁移到阴极中。阻隔材料通过阻止或至少严格限制氧通过进入这些层增强了金属载体以及其他存在于结构中的金属组件(如, 互连线)的腐蚀稳定性。

本发明还包括其中电解质被直接附着在金属载体上的电池。因此，还提供了可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池：

- 提供金属载体层；
- 在所述金属载体层上形成电解质层；
- 烧结获得的多层结构；
- 以任何顺序进行以下步骤：
  - 通过浸渍所述金属载体层形成阴极层，和
  - 在所述电解质层上形成阳极层；

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括：

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层和电解质层中，并随后进行热处理。

因此，在这种情况下金属载体用作阴极前体层。

在本发明的一个可替换的实施方案中，金属支承的电池还在阳极侧上得到保护。为此，还提供阳极的前体层，并且在形成或完成阴极层之前实施形成或完成阳极。

因此，在形成阴极层的步骤(通过例如浸渍阴极前体层或金属载体层)之前，实施在电解质层上形成阳极层的步骤，包括：

- 在烧结获得的多层结构之前，在电解质层上形成阳极前体层，
- 在烧结获得的多层结构后，用包含选自 Ni、Ce、Gd 和它们的混合物的化合物的前体溶液或悬浮体浸渍阳极前体层，

该方法在形成所述阴极和阳极层之前进一步包括：

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属载体层、阴极前体层和阳极前体层中，并随后进行热处理。

更具体地，根据本实施方案，可通过包含以下步骤的方法获得可逆固体氧化物燃料电池：

- 提供金属载体层；
- 在该金属载体层上形成阴极前体层；
- 在该阴极前体层上形成电解质层；
- 在该电解质层上形成阳极前体层；
- 烧结获得的多层结构；
- 通过用包含选自 Ni、Ce、Gd 和它们的混合物的化合物的前体溶液或悬浮体浸渍阳极前体层形成阳极层；

-通过浸渍阴极前体层形成阴极层，

该方法在形成所述阴极和阳极层之前进一步包括：

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到金属的载体层、阴极前体层和阳极前体层中，并随后进行热处理。

例如，在提供金属载体、阴极前体层、电解质层和阳极前体层之后，样品可以被冲成所希望的尺寸并且在还原条件下进行烧结。在烧结之后，将阻隔材料浸渍到金属载体、阴极和阳极前体层中和浸渍到电解质层上。阻隔材料的浸渍至少进行一次，并且在浸渍之后，样品进行热处理，例如在 400°C 处理 1 小时。将金属载体掩蔽(masked)，通过浸渍包含 Ni、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液形成阳极层。干燥后，除去金属载体掩模(mask)并掩蔽阳极层。然后通过用合适的包含例如 La、Sr、Fe、Co、Ce 和 Gd 的硝酸盐溶液浸渍阴极前体层形成阴极层。或者，可以分别浸渍  $(La_{1-x}Sr_x)_s(Co_yFe_{1-y})O_{3-\delta}$  (LSCF) 和  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (CGO) 和/或 NiO 和 CGO 的胶体悬浮体(colloid suspensions)。

在电解质被直接附着在金属载体上的情况下，可通过包括以下步骤的方法获得可逆固体氧化物燃料电池：

-提供金属载体层；

-在该金属载体层上形成电解质层；

-在该电解质层上形成阳极前体层；

-烧结获得的多层结构；

-通过用包含选自 Ni、Ce、Gd 和它们的混合物的化合物的前体溶液或悬浮体浸渍该阳极前体层形成阳极层；

-通过浸渍该金属载体层形成阴极层，

该方法在形成所述阴极和阳极层之前进一步包括：

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到至少金属载体层和阳极前体层中，并随后进行热处理。

通过在两侧具有电极前体层(阴极和阳极前体层)，实现对阳极侧金属的腐蚀保护，同时在金属载体侧仍然具有阴极。

不管所选择的实施方案如何，优选地，在烧结多层结构之后，通过真空渗入提供阻隔材料，由此获得贯穿多层结构，即半电池的浸渍。

优选地，阻隔材料包含二氧化铈，更优选经掺杂的二氧化铈，如  $(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{2-\delta}$  (即 CGO10) 或  $(Ce_{0.9}Sm_{0.1})O_{2-\delta}$  (即 CSO10)。

优选地，阻隔材料的前体溶液或悬浮体是经掺杂的二氧化铈的硝酸盐溶液，例如掺杂 Gd 的二氧化铈( $(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{2.8}$ )的硝酸盐溶液，或是经掺杂的二氧化铈颗粒的胶体悬浮体，其中该经掺杂的二氧化铈颗粒的平均直径为 2-100 纳米、优选地 30-100 纳米、更优选地 30-80 纳米。

对于所述金属支承的实施方案，应当理解的是，在烧结由金属载体层、阴极前体和电解质组成的半电池之后，将阻隔材料浸渍到这种半电池的多孔结构中。电解质层是非常致密的，并因此该层不是这种多孔结构的一部分。阻隔材料覆盖多孔半电池中的表面以及电解质上的表面。在浸渍阻隔材料之后，活性阴极以纯催化剂(例如 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{CoO}_{3-\delta}$ ，LSC)或复合材料(例如 LSCF 和 CGO)的形式进行浸渍。电解质的相对侧可以用任何合适的阳极进行涂覆。

通常，阳极气体包含多于 50vol% 的水，其可以在金属载体中引起严重的腐蚀问题。因此，金属载体侧阴极和阻隔材料的提供还使得选择阳极的自由度更高，并且甚至可以具有氧化还原稳定的 Ni-基阳极。

两步骤浸渍，首先阻隔材料的前体的浸渍，然后活性阴极材料的浸渍以便形成阴极层，产生金属载体的双重保护效果。因此，获得了机械稳固的具有更好性能和更长寿命的燃料电池。

在又一个实施方案中，制备可逆固体氧化物燃料电池的方法进一步包括在所述金属载体层和所述阴极前体层之间提供一个或多个中间过渡层。过渡层表示金属和陶瓷的材料的粘结层，其降低由金属载体和阴极的热膨胀系数(TEC)的差异引起的热应力。过渡层优选地由金属和氧化物材料的混合物组成。

优选地，在提供阻隔材料的前体溶液或悬浮体之后和在形成阴极层之前，实施在例如 200°C 约 2 小时的热处理。热处理还可以在 300°C、400°C、500°C、600°C、700°C 进行约 1、2 或 3 小时。这种热处理保证了阻隔材料(例如，经掺杂的二氧化铈( $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$ )的硝酸盐溶液的前体溶液或悬浮体的分解，因此将阻隔材料固定在燃料电池的层内。可以重复浸渍过程若干次，优选地 2-5 次以便保证需要量的阻隔材料渗透进入电池中以获得致密的阻隔层。热处理可以在每次浸渍之后进行。

所述金属载体层具有低于 70vol% 的孔体积，通常为 10-60vol%，和 1-50 $\mu\text{m}$ ，优选地 2-10 $\mu\text{m}$  的平均孔径。所述多孔金属载体层使得能够传

输气体, 并且优选包含 FeCrM<sub>x</sub> 合金, 其中 M<sub>x</sub> 选自 Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 和它们的混合物, 和约 0-约 50vol% 金属氧化物, 其中所述金属氧化物选自经掺杂的氧化锆(zirconia)、经掺杂的二氧化铈、Mg/Ca/SrO、CoO<sub>x</sub>、MnO<sub>x</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO<sub>x</sub>、ZnO<sub>2</sub>、VO<sub>x</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MoO<sub>x</sub>、WO<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和它们的混合物。一种或多种所述氧化物的加入增强了电极层和金属载体之间的化学结合 (chemical bonding), 同时调节各个层的 TEC(热膨胀系数)以便降低它们的 TEC 差异。而且, 所述氧化物可以用来控制所述层的可烧结性 (sinterability) 和晶粒生长。在例如 MgO 或 CoO<sub>x</sub> 情况下, TEC 差异将增大, 然而, 在例如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、氧化锆和可能的话二氧化铈的情况下, TEC 将被减小。因此, 加入相应的氧化物可用于按需要控制 TEC 差异。

在进一步优选的实施方案中, FeCrM<sub>x</sub> 多孔载体层在所有的内和外表面上包含氧化物层。所述氧化物层可由 FeCrM<sub>x</sub> 合金本身在合适的气氛中的氧化形成。或者, 所述氧化物层可以被涂覆在合金上。该氧化物层有利地抑制了金属的腐蚀。合适的氧化物层包含例如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、LaCrO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub> 和它们的混合物。而且, 所述氧化物层可以优选地被适当地掺杂, 例如被碱土金属氧化物掺杂。

在一个特定的实施方案中, 金属载体作为 FeCrM<sub>x</sub> 合金的粉末悬浮体进行提供, 优选地是与 Zr<sub>0.94</sub>Y<sub>0.06</sub>Zr<sub>2-δ</sub> 混合的 Fe<sub>22</sub>CrTi<sub>0.04</sub>。

本发明的金属载体层的厚度优选地为约 100μm-约 2000μm, 更优选地为约 250μm-约 1000μm。

如上所述, 阴极层通过用纯催化剂(如, LSC)或复合材料(如, LSCF/CGO 复合材料)形式的活性阴极浸渍所述阴极前体层而形成。阴极前体层的浸渍可以用所述活性阴极的溶液或悬浮体(如硝酸盐溶液或所述活性阴极的具有 30-100 纳米的平均粒度的胶体悬浮体)进行。

最后形成的阴极层可以包含经掺杂的氧化锆和/或经掺杂的二氧化铈和/或 FeCrM<sub>x</sub> 合金(例如, 氧化钪(scandia)和氧化钇(yttria)稳定的氧化锆(ScYSZ))和进一步地至少一种选自以下的材料: (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>s</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 和 (A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)<sub>s</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, 其中 A = La、Gd、Y、Sm、Ln 或它们的混合物, 和 B = Ba、Sr、Ca 或它们的混合物, 和 Ln = 镧系元素; 例如镧系元素锰酸盐(LSM)、镧系元素镧锰酸盐((Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>s</sub>MnO<sub>3</sub>、镧系元素镧铁钴氧化物(Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>s</sub> (Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>) O<sub>3</sub>, 优选 La、(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>s</sub>(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>、

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$  和它们的混合物。

已经发现，与在本领域中已知的其他阴极材料相比，包含所述复合材料的阴极层显示了更好的阴极性能。该阴极层的厚度优选地为约  $10\mu\text{m}$ -约  $100\mu\text{m}$ ，更优选地为约  $15\mu\text{m}$ -约  $40\mu\text{m}$ 。

电极前体层在烧结之后通过用活性物质浸渍（优选地真空渗入）被转化为各电极（阳极、阴极）层。将活性物质浸渍到电极前体层中还可以在压力下进行，即通过加压浸渍（pressure impregnation）。加压浸渍是特别合适的，其中电极层通过纳米尺寸悬浮体的浸渍而形成，例如当形成阴极层时通过浸渍具有 30-80 纳米的平均粒度的铁素体（ferrites）和/或辉钴矿（cobaltites）的纳米尺寸的悬浮体。浸渍可以进行至少一次，优选地最多五次或七次。如果前体层被转化为阳极，用例如含有或没有经掺杂的二氧化铈的 Ni 或用含有或没有经掺杂的氧化锆的 Ni 进行浸渍。优选地，用包含选自 Ni、Ce、Gd 和它们的混合物的化合物的溶液或悬浮体进行阳极前体层的浸渍；例如，用包含 Ni、Ce、Gd 或它们的混合物的硝酸盐的溶液。优选的方法是 Ni(O) 和 CGO 的悬浮体的浸渍。

阳极前体层优选地由  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2-8}$ （任选地与 Ee22Cr 混合），或更优选地  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ （任选与 Fe22Cr 混合）的组合物形成。

如果前体层被转化为阴极层，可以用铁素体或辉钴矿进行浸渍。如在本文中使用的的那样，铁素体和/或辉钴矿是具有以下通式的结晶化合物： $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ，Ln=镧系元素，优选 La。或者可以利用其他化合物，如  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{MnO}_3$ ， $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_s(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$  和它们的混合物。

因此，阴极层包含经掺杂的氧化锆和/或经掺杂的二氧化铈和/或 FeCrMx 合金，和进一步地至少一种选自以下的材料：镧系元素锰酸盐（LSM）、镧系元素镧锰酸盐  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{MnO}_3$ 、镧系元素镧铁钴氧化物  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ，Ln=镧系元素，优选 La、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_s(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ 、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ ， $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$  和它们的混合物。

阴极前体层可以由经掺杂的氧化锆和/或经掺杂的二氧化铈形成，其中掺杂剂是 Sc、Y、Ga、Ce、Sm、Gd、Ca 和/或任何 Ln 元素，例如  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2-8}$ 。还任选地，可以加入金属和金属合金，如 FeCrMx 等等，其中 Mx 选自 Ni，Ti，Ce，Mn，Mo，W，Co，La，Y，Al 和它们的混合物。在加入金属或金属合金的情况下，该层将具有氧离子电导

率(由于该层包含经掺杂的氧化锆/二氧化铈)以及电子电导率(由于金属)。如果该层包含经掺杂的二氧化铈,该层还将显示出一些电催化性质。

在进一步优选的实施方案中,阴极前体层可以是梯度浸渍层(graded impregnation layer),其由一个或多个包含氧化物材料和金属合金(如上述的那些)的混合物的薄片制成。每个薄片可以具有不同的粒径和孔径和约 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 的厚度。梯度(grading)通过例如利用辊压或压制来层压金属载体层和各种具有不同粒径和孔径的片(优选地为1-4个片)而获得。获得的梯度层在最靠近金属载体层的片中可以例如具有约 $5$ - $10\mu\text{m}$ 的平均粒径和在最靠近电解质层的片中具有约 $1\mu\text{m}$ 的平均粒径。

电解质层优选地包含经掺杂的氧化锆或经掺杂的二氧化铈。更优选地,电解质层包含基于经共掺杂的氧化锆的氧离子导电体。所述电解质层具有比包含纯YSZ的层更高的氧离子电导率和具有比包含纯ScSZ的层更好的长时间稳定性。或者可以使用经掺杂的二氧化铈。其他合适的用于形成电解质层的材料包括上述的用于电极前体层的离子导电材料以及镓酸盐(gallates)和质子导电电解质。该电解质层的厚度优选地为约 $5\mu\text{m}$ -约 $50\mu\text{m}$ ,更优选地为约 $10\mu\text{m}$ -约 $25\mu\text{m}$ 。

在一个特定的实施方案中,本发明包括,阳极层在包括金属载体层、阴极层和电解质层的经烧结的多层结构上直接形成。因此,在通过浸渍阴极前体层形成阴极层之前,进行在电解质层上形成阳极层的步骤。形成的阳极层优选地是包含NiO和经掺杂的氧化锆或经掺杂的二氧化铈的多孔层。或者,氧化还原稳定的阳极可以被沉积在多层结构上。因此,在另一个实施方案中,形成的阳极层是氧化还原稳定的阳极,其包含Ni-氧化锆、Ni-二氧化铈或任何其他具有氧离子或质子电导率的金属氧化物,例如选自 $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrCe}(\text{Yb})\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}(\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ 和它们的混合物的材料,其具有比迄今已知阳极更好的能够经受氧化还原循环的性质。

氧化还原稳定的阳极的Ni-表面的表面钝化通过包含至少一种另外的氧化物的组合物实现,该另外的氧化物在SOFC阳极和阴极条件下都是稳定的,例如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{NbO}_x$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnO}_x$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{YbCrO}_3$ ,  $\text{ErCrO}_4$ ,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 和它们的混合物。优选的氧化物是 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

如果,例如使用  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,在额外的烧结步骤(它的进行与所述氧化还原稳定的阳极层的沉积有关)期间, $\text{NiTi}_2\text{O}_4$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  在氧化还原稳定的阳极层中形成。优选地通过喷涂  $\text{NiO-Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2-8}\text{-TiO}_2$  的悬浮体然后在空气中在大约  $1000^\circ\text{C}$  下烧结实施所述沉积。在阳极组合物的初始还原期间产生了氧化还原稳定的微观结构,留下具有随机分布的精细  $\text{TiO}_2$  颗粒(平均为约 1 微米)的渗透 Ni 结构(percolating Ni structure)。为了控制镍表面的覆盖(coverage),氧化还原稳定的阳极的组合物可以在加工之前包含预反应的  $\text{NiTiO}_3$  或  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  或两者的混合物。在这种情况下,在阳极沉积之后的烧结可以在大约  $750^\circ\text{C}$  进行。

而且,氧化物的加入导致了氧化还原稳定的阳极层的热膨胀系数的降低,其接下来加强这些层的整体机械稳定性和获得的电池的稳固性。因此,优选的氧化物是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 。

基于组合物的总重量,在阳极组合物中 NiO 的量优选地为约 45wt%-75wt%,更优选地为约 50wt%-65wt%。基于组合物的总重量,在该组合物中经掺杂的氧化锆、经掺杂的二氧化铈和/或具有氧离子或质子电导率的金属氧化物的量优选地是约 25wt%-55wt%,更优选地为 40wt%-45wt%。作为优选的材料,可以使用  $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-8}$ ,其中  $\text{M}=\text{Sc}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ga}$  或它们的组合;还可以包括 Y; X 为约 0.05-约 0.3。还可使用的是  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-8}$ ,其中  $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ , Y 和/或任何 Ln 元素,或它们的组合; X 为约 0.05-约 0.3。

基于组合物的总重量,在组合物中所述至少一种氧化物的量优选地为约 1-25wt%,更优选地为约 2wt%-10wt%。

在进一步优选的实施方案中,阳极组合物另外包含选自以下的氧化物: $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 和它们的混合物。基于该组合物的总重量,在该组合物它们的量优选地为约 0.1-5wt%,更优选地为 0.2wt%-2wt%。所述另外的氧化物用作烧结助剂以在烧结步骤期间促进反应。

还可以将由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和它们的混合物组成的上述氧化物加入到阴极前体层中以在烧结期间控制收缩。

其他合适的用于金属载体层、电极前体层、电解质层和阳极和阴极层的材料可以选自公开在本申请人的 WO-A-2005/122300 中的材料。

可以流延 (tape cast) 单独的层并随后层压在一起。或者, 单独的层可以例如由糊剂等等进行辊压 (rolled) 获得。各个层的其他施用方法包括喷雾、喷涂、丝网印刷、电泳沉积 (EPD) 和脉冲激光沉积 (PLD)。

金属支承的电池的烧结优选地在还原条件进行, 温度优选地为约  $900^{\circ}\text{C}$ - $1500^{\circ}\text{C}$ , 更优选地为约  $1000^{\circ}\text{C}$ - $1300^{\circ}\text{C}$ 。

所述阻隔材料也可以被应用在任何其他种类的 SOC 中, 例如应用在阳极支承的电池中。

因此, 还提供了可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池:

- 提供阳极载体层;
- 在阳极载体层上形成阳极前体层;
- 在阳极前体层上形成电解质层;
- 在电解质上形成阴极前体层;
- 烧结获得的多层结构;
- 以任何顺序进行以下步骤:
  - 通过浸渍阳极前体层形成阳极层, 和
  - 通过浸渍阴极前体层形成阴极层;

特征在于在形成所述阴极和阳极层之前该方法进一步包括:

-将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到至少阴极前体层中, 并随后进行热处理。

不存在金属载体。在这个实施方案中, 载体由阳极提供, 由此阻隔材料仅仅被要求防止在如上所述的阴极材料和电解质材料之间的界面反应。

在阳极支承的电池的另一个实施方案中, 还提供了可通过包括以下步骤的方法获得的可逆固体氧化物燃料电池:

- 提供阳极载体层;
- 在该阳极载体层上形成阳极层;
- 在阳极层上形成电解质层;
- 在电解质上形成阴极前体层;
- 烧结获得的多层结构;
- 通过浸渍阴极前体层在电解质层上形成阴极层;

特征在于该方法在形成所述阴极层之前进一步包括:

将阻隔材料的前体溶液或悬浮体浸渍到阴极前体层中，并随后进行热处理。

### 附图说明

附图显示了具有金属载体、阴极层、电解质层和结合在其中的阻隔材料的 SOFC 的示意图。

### 具体实施方式

在附图中，获得的 SOFC 包括金属载体 1、用于阴极浸渍的前体层 2、电解质层 3、阳极层 4 和被分布在金属载体、阴极层的全部表面上和被分布在面对阴极的电解质表面上的阻隔材料 5(由图中的点表示)。电解质层是致密的(不是多孔的)，因此阻隔材料仅发现于面对阴极侧的表面上。

在烧结包括金属载体、任选的中间层、阴极前体和电解质的半电池之后，将阻隔材料浸渍到该半电池的多孔结构中。阻隔材料，优选地为经掺杂的二氧化铈，渗透并且覆盖该多孔半电池中所有的外和内表面。半电池的随后热处理使阻隔材料固定在半电池内并且遍及整个半电池。在所述采用阻隔材料的第一浸渍之后，进行第二浸渍，这次是通过浸渍纯催化剂(如 LSC)形式的活性阴极，其对氧还原具有催化活性。在电解质上面，即在它的相对侧上，形成阳极层。因此，实现由两步骤浸渍产生的对金属载体的双重保护作用。

### 实施例

#### 实施例 1

#### 具有多孔阴极浸渍层的可逆 SOFC 的制备

金属载体层由包含 Fe22Cr 合金的粉末悬浮体流延形成，然后进行干燥步骤。该载体层具有 300 $\mu$ m 的厚度。

在其上，由喷涂形成包含  $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}O_{2-\delta}$  的用于随后的阴极浸渍的多孔层。该层具有 50 $\mu$ m 的厚度和约 40% 的孔隙度，平均孔径为约 1-3 $\mu$ m。然后，同样通过喷涂在其上形成包含  $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}O_{2-\delta}$  的电解质层。该电解质层具有约 10 $\mu$ m 的厚度。

对获得的多层结构进行干燥，然后在还原条件下在大约 1300 $^{\circ}$ C 进行

烧结。

在烧结之后，掺杂钆的二氧化铈( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ ) (阻隔材料)的硝酸盐溶液被真空浸渍(即真空渗入)到金属载体和阴极前体层中两次。在浸渍之后，样品在  $400^{\circ}C$  被热处理 1 小时。

( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ ) 和 ( $La_{0.6}Sr_{0.4}$ ) $_{0.98}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3.8}$  (CGO 和 LSCF) 的硝酸盐溶液随后通过真空渗入被浸渍到阴极前体层中。随后，硝酸盐在  $400^{\circ}C$  分解 2 小时。重复该浸渍过程 5 次。

然后， $NiO-(Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8})$  阳极被喷射沉积在多层结构的电解质表面上。获得的阳极的体积浓度为约 45%Ni 和 55%( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ )。

### 实施例 2

如同实施例 1，但阻隔材料以平均粒度为 30-80nm 的( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ ) 颗粒的胶体悬浮体的形式浸渍 2-4 次。在浸渍阴极之前，样品在  $700^{\circ}C$  被热处理 1 小时。

如实施例 1 所描述的那样完成电池。

### 实施例 3

如同实施例 1，除了经浸渍的阴极仅包含 ( $La_{0.6}Sr_{0.4}$ ) $_{0.98}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3.8}$  (没有 CGO) 和以具有 30-100nm 的平均粒度的胶体悬浮体的形式进行浸渍。

如实施例 1 所描述的那样完成电池。

### 实施例 4

阴极浸渍到金属载体中的可逆 SOFC 的制备

金属载体层由包含 Fe22Cr 合金的粉末悬浮体流延形成，然后进行干燥步骤。该载体层具有  $300\mu m$  的厚度。

然后，同样通过喷涂在其上形成包含  $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}O_{2.8}$  的电解质层。该电解质层具有约  $10\mu m$  的厚度。

对获得的多层结构进行干燥，然后在还原条件下在大约  $1300^{\circ}C$  进行烧结。

在烧结之后，阻隔材料 ( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ ) 的硝酸盐溶液被真空浸渍到金属载体中和电解质层上两次。在浸渍之后，样品在  $400^{\circ}C$  进行热处理

1 小时。

( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ ) 和 ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$ ) $_{0.98}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$  (CGO 和 LSCF) 的悬浮体通过真空渗入随后被浸渍到金属载体中。重复浸渍过程 5 次。

然后,  $\text{NiO-Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2.8}$  阳极被丝网印刷在该多层结构的电解质表面上。获得的阳极的体积浓度为约 45%Ni 和 55% $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2.8}$ 。

### 实施例 5

金属载体层由包含 FeCrMn0.01 合金的粉末悬浮体流延形成, 然后进行干燥步骤。该载体层具有 400 $\mu\text{m}$  的厚度。

在干燥载体层后, 通过丝网印刷包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2.8}$  和 Fe24CrMn0.01 的 1:1 体积混合物的墨水沉积用于随后电极浸渍的层(约 50 微米的阴极前体层)。该层具有 50 $\mu\text{m}$  的厚度。最后, 包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的电解质层通过喷涂被沉积。

在烧结获得的多层结构之后, 使阻隔材料以平均粒度为 30-80nm 的 ( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ ) 颗粒的胶体悬浮体的形式浸渍 2-4 次。

氧化还原稳定的阳极通过喷涂  $\text{NiO-Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2.8}\text{-TiO}_2$  (分别为 52:43:5wt%) 的悬浮体进行沉积, 然后在大约 1000 $^{\circ}\text{C}$  在空气中进行另外的烧结步骤。在阳极烧结期间, 在阳极结构中形成  $\text{NiTi}_2\text{O}_4$ 。在阳极的初始还原期间产生了氧化还原稳定的微观结构, 留下了具有随机分布的精细  $\text{TiO}_2$  颗粒(约 1 $\mu\text{m}$ ) 的渗透 Ni 结构。

阴极如实施例 1 中描述的那样进行浸渍。

### 实施例 6

方法与在实施例 5 中的方法相同, 但是用于氧化还原稳定的阳极的组合物在加工之前包含预反应的  $\text{NiTiO}_3$ 。在阳极沉积之后烧结在约 750 $^{\circ}\text{C}$  进行。

### 实施例 7

与实施例 6 中的方法相同, 但是用于氧化还原稳定的阳极的组合物在加工之前包含  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 。

### 实施例 8

与实施例 6 中的方法相同，但是用于氧化还原稳定的阳极的组合物包含预反应的  $\text{NiTiO}_3$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  的混合物以控制对镍表面的覆盖。

### 实施例 9

与实施例 6 中的方法相同，但是用于氧化还原稳定的阳极的组合物包含  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  作为加入的氧化物。

### 实施例 10

与实施例 5 中的方法相同，但是用于氧化还原稳定的阳极的组合物包含经掺杂的二氧化铈而不是氧化锆。

### 实施例 11

和实施例 1 一样，其中金属载体片通过流延与  $5\text{vol}\%\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{2-8}$  混合的  $\text{Fe}_{22}\text{CrTi}_{0.04}$  合金粉末悬浮体获得。

如在实施例 5 中所描述的那样完成电池。

### 实施例 12

金属载体层由包含  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}$  合金的粉末悬浮体流延形成，然后进行干燥步骤。该载体层具有  $400\mu\text{m}$  的厚度。

在其上由三个包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_{2-8}$  和  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}$  合金的薄片形成梯度化的阴极前体层。具有不同粒径、不同孔径和约  $20\mu\text{m}$  的厚度的所述片通过流延各自粉末悬浮体进行制造。电池结构通过层压金属载体片和所述三个浸渍前体层片（通过辊压和压制）进行制造。获得的浸渍层具有梯度结构，直接在金属载体层上面的层中的孔径为  $10\mu\text{m}$  和在其上形成电解质层的层的孔径为  $2\mu\text{m}$ 。

如实施例 4 所描述完成电池。

### 实施例 13

如同实施例 1，但是在阴极前体层中加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为烧结添加剂以便控制在烧结步骤期间的收缩。

如实施例 1 所描述完成电池。

#### 实施例 14

金属载体层通过辊压  $\text{Fe}_{22}\text{CrNd}_{0.02}\text{Ti}_{0.03}$  合金糊剂然后进行干燥步骤形成。该载体层具有  $800\mu\text{m}$  的厚度。

具有  $30\mu\text{m}$  的厚度的用于阴极浸渍的层(阴极前体层)和具有  $10\mu\text{m}$  的厚度的电解质层通过喷涂进行沉积。上述两个层由  $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$  组合形成。烧结后,如实施例 1 中所描述浸渍阻隔层。在这之后,通过真空渗入将 La、Sr、Co 和 Fe 的硝酸盐溶液浸渍到多孔二氧化铈层中以形成阴极层。干燥和清洁电解质表面后,通过丝网印刷沉积  $\text{NiO}-(\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$  阳极。

#### 实施例 15

载体如实施例 1 所述进行制造。干燥该载体后,具有  $70\mu\text{m}$  的厚度的用于阴极浸渍的层、具有  $10\mu\text{m}$  的厚度的  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  电解质层和最后用于阳极浸渍的具有  $30\mu\text{m}$  的厚度的另一个层(阳极前体层)通过喷涂进行沉积。两个浸渍层(阴极和阳极前体层)由  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  组合物和 40vol% 的  $\text{Fe}_{22}\text{Cr}$  粉末形成,具有大约 40vol% 的孔隙度。

样品随后被冲成所希望的尺寸,并且样品在受控还原条件下进行烧结。

在烧结之后,阻隔材料  $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$  的悬浮体被真空浸渍到金属载体和阴极和阳极前体层中以及浸渍到电解质层上三次。在浸渍之后,样品在  $400^\circ\text{C}$  被热处理 1 小时。

将金属载体层掩蔽,通过真空渗入将 Ni-Ce-,Cd-硝酸盐的溶液浸渍到阳极浸渍前体层中。获得的阳极的体积浓度为 40%Ni 和 60%  $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_{2.8}$ 。干燥后,除去掩模,掩蔽阳极层并且使用硝酸盐溶液通过真空渗入浸渍该阴极前体层,这样获得的阴极组合物是  $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$ 。

#### 实施例 16

电池结构如实施例 1 所描述进行制造。阴极层通过加压浸渍 30-80nm 平均粒度的  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$  的纳米尺寸悬浮体而形成。

### 实施例 17

具有多孔阴极浸渍层的阳极支承的 SOFC 的制备

NiO-YSZ 阳极负载层由包含 NiO 和 YSZ 的粉末悬浮体流延形成，然后进行干燥步骤。载体层具有 400 $\mu\text{m}$  的厚度。

在其上，包含 NiO 和  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的阳极层通过丝网印刷形成。该层具有 25 $\mu\text{m}$  的厚度和约 20% 的孔隙度，平均孔径为约 1-3 $\mu\text{m}$ 。然后，同样通过丝网印刷在其上形成包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的电解质层。该电解质层具有约 10 $\mu\text{m}$  的厚度。

用于随后的阴极浸渍的包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的多孔层(阴极前体层)通过在电解质层上丝网印刷而形成。该层具有 50 $\mu\text{m}$  的厚度和约 40% 的孔隙度，平均孔径为约 1-3 $\mu\text{m}$ 。

干燥获得的多层结构，然后在大约 1300 $^{\circ}\text{C}$  进行烧结。

在烧结之后，经钆掺杂的二氧化铈( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}$ ) $\text{O}_{2.8}$ (阻隔材料)的硝酸盐溶液被真空浸渍(即真空渗入)到阴极前体层中两次。在浸渍之后，样品在 400 $^{\circ}\text{C}$  进行热处理 1 小时。

为了形成阴极层，( $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}$ ) $\text{O}_{2.8}$  和 ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$ ) $_{0.98}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3.8}$  (CGO 和 LSCF) 的硝酸盐溶液随后通过真空渗入被浸渍到阴极前体层中。所述硝酸盐随后在 400 $^{\circ}\text{C}$  分解 2 小时。浸渍过程被重复 5 次。

### 实施例 18

具有多孔阴极和阳极浸渍层的可逆 SOFC 的制备

NiO-YSZ 阳极负载层由包含 NiO 和 YSZ 的粉末悬浮体流延制成然后进行干燥步骤。该载体层具有 400 $\mu\text{m}$  的厚度。

在其上，用于阳极浸渍的包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的多孔层(阳极前体层)通过喷涂形成。该层具有 25 $\mu\text{m}$  的厚度和约 40% 的孔隙度，平均孔径为约 2-4 $\mu\text{m}$ 。然后，同样通过喷涂在其上形成包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的电解质层。该电解质层具有约 10 $\mu\text{m}$  的厚度。

包含  $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{2.8}$  的用于随后的阴极浸渍的多孔层(阴极前体层)通过喷涂在电解质层上形成。该层具有 50 $\mu\text{m}$  的厚度和约 40% 的孔隙度，平均孔径为约 1-3 $\mu\text{m}$ 。

干燥获得的多层结构，然后在大约 1300 $^{\circ}\text{C}$  进行烧结。

在烧结之后，经钆掺杂的二氧化铈( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ (阻隔材料)的硝酸盐溶液被真空浸渍(即真空渗入)到阴极前体层中两次。在浸渍之后，样品在  $400^{\circ}C$  进行热处理 1 小时。

将阳极载体层掩蔽，通过真空渗入将 Ni-Ce-,Cd-硝酸盐溶液浸渍到阳极浸渍前体层中。获得的阳极的体积浓度为 40%Ni 和 60%( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}$ )。干燥后，除去掩模，掩蔽阳极层并且硝酸盐溶液被用来通过真空渗入浸渍该阴极前体层，这样获得的阴极组合物是  $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3.8}$ 。

