

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97122683

※申請日期：97年06月18日

※IPC分類：H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 高溫電化學裝置用之整合封口

(英) Integrated seal for high-temperature electrochemical device

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 加州大學董事會

(英) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：(中) 琳達 史蒂芬森

(英) L. STEVENSON, LINDA S.

地址：(中) 美國加州奧克蘭法蘭克林街一一一一號十二樓

(英) 1111 Franklin Street, 12th Floor, Oakland, CA 94607-5200,
U.S.A.

國籍：(中英) 美國

U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 麥可 塔克

(英) TUCKER, MICHAEL C.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 克瑞格 賈科布森

(英) JACOBSON, CRAIG P.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2008/04/18 ; 61/046,313 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97122683

※申請日期：97年06月18日

※IPC分類：H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 高溫電化學裝置用之整合封口

(英) Integrated seal for high-temperature electrochemical device

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 加州大學董事會

(英) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：(中) 琳達 史蒂芬森

(英) L. STEVENSON, LINDA S.

地址：(中) 美國加州奧克蘭法蘭克林街一一一一號十二樓

(英) 1111 Franklin Street, 12th Floor, Oakland, CA 94607-5200,
U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 麥可 塔克

(英) TUCKER, MICHAEL C.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓名：(中) 克瑞格 賈科布森

(英) JACOBSON, CRAIG P.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2008/04/18 ; 61/046,313 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

[政府支持之陳述]

在由美國能源部以契約 DE-AC02-05CH11231 授權 The Regents of the University of California 管理及操作 Lawrence Berkeley National Laboratory 之氛圍下，本發明在政府支持下被完成。美國政府擁有本發明的部分權利。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於密封高溫電化學裝置，例如固體氧化物燃料電池。

【先前技術】

固態電化學裝置一般是電池，其包括二個多孔電極（陽極及陰極）、及安置於電極間之稠密固體電解質膜。在典型之固體氧化物燃料電池的情況中，陽極曝於燃料，且陰極曝於分開之密閉系統中的氧化劑以避免燃料與氧化劑之任何混合。

使用外部封口以將密閉系統密封且防止混合。雖然沒有首要的封口技術，實例包括銅焊封口、加壓封口及玻璃封口。雖然氧化劑及燃料混合通常是不想要的，但也已發展無封口設計，該設計使燃料及氧化劑流可在裝置出口混合。尚未證明銅焊封口之長期效能。此外，銅焊封口可能是昂貴的且熱膨脹係數（“CTE”）必須被改良以符合電解質

之 CTE。加壓封口通常用雲母製成，顯現出高的滲漏速率且也具有差的熱循環能力。玻璃封口可與密封的表面反應，且亦具有差的熱循環能力。

【發明內容】

[發明概要]

本發明提供具有整合封口之電化學裝置結構體，及其製法。依不同之具體表現，該結構體包括以電解質與載體密封之薄且經支撐的電解質膜。載體的週邊在製造期間係自身密封的。週邊而後可以獨立地密封至歧管或其他裝置，例如經由外部封口。依不同具體表現，外部封口不與電解質接觸，藉此消除因針對電解質之密封而加諸於密封方法及材料的限制。

本發明之一方面係關於具有整合封口之電化學裝置結構體。該裝置包括由稠密電解質所分開之第一電極及第二電極，及具有稠密載體區及多孔載體區之載體。稠密載體區及多孔載體區共有稠密載體／多孔載體界面，且包含相同之材料類型(例如彼皆為金屬或皆為陶瓷金屬)。稠密電解質係安置於稠密載體區之至少一部分上以形成電解質／稠密載體界面。該電解質／稠密載體界面及稠密載體／多孔載體界面在第一電極及第二電極之間形成氣密封口。

本發明之另一方面係關於一種具有整合封口之電化學裝置結構體。該裝置包括由稠密電解質所分開之第一電極及第二電極；多孔載體區，其共燒結至稠密載體區以形成

不能透氣之稠密載體／多孔載體界面；稠密電解質共燒結至至少一部分之稠密載體區，以形成不能透氣之電解質／稠密載體界面。電解質／稠密載體界面及稠密載體／多孔載體界面在第一電極及第二電極間形成氣密封口。

在某些具體表現中，該稠密載體區提供機械連結至罩、片等之點。例如，外部密封元件可以連接至稠密載體區，以提供另外之封口，及／或將該裝置安裝至歧管、罩、其他裝置等。此外部密封元件與該稠密電解質無物理性接觸。依某些具體表現，該外部密封元件是金屬，且可以是銅焊或焊接之接頭。並且在某些具體表現中，該稠密載體配備至金屬罩，例如藉由旋緊。在某些具體表現中，該稠密載體區提供用於與裝置交換電流或電壓之電接觸點。

該多孔載體區可以是電極或支持電極。在某些具體表現中，陶瓷或陶瓷金屬中間層係安置於該多孔載體區及該稠密載體區之間。此中間層可以作為電極。在某些具體表現中，該多孔載體區及稠密載體區由相同材料製成（例如二者皆為 Ni-YSZ、或 Cu-YSZ、或不鏽鋼）。該裝置可以有任何幾何形狀，包括平面或管狀幾何形狀。在某些具體表現中，提供固體氧化物燃料電池。

本發明之另一方面係關於一種製造具有整合封口之電化學裝置結構體的方法。該方法包含提供載體結構體生坯，該生坯被建構成以使在燒結後形成鄰近之稠密載體區及多孔載體區；用電解質生料塗覆至少一部分之載體結構

體生坯；及將載體結構體生坯及電解質生料共燒結以 a) 形成具有鄰近稠密載體區及多孔載體區之載體，b) 該稠密載體區及該電解質變為實質上無法透氣的，及 c) 於電解質／稠密載體區界面形成整合的氣密封口。

在某些具體表現中，在用電解質生料塗覆一部分之載體結構體生坯之前，沉積中間層生料在至少一部分載體結構體生坯上。電解質生料而後沉積在中間層以及一部分之載體結構體生坯上。

在某些具體表現中，在燒結後，將該稠密載體區連結至外部金屬封口、罩、歧管或配件以使該封口、罩、歧管或配件不接觸電解質。外部封口等也可以在共燒結操作期間燒結至稠密載體區。

本發明之這些及其他特徵及優點將在以下之本發明說明書中及在舉例說明本發明原則之所附圖式中更詳細地呈現。

[本發明之說明]

現在將詳細參考本發明之特定具體表現。特定之具體表現之實例在所附之圖式中說明。雖然本發明將連同這些特定之具體表現來描述，要了解不欲將本發明限制於此等特定具體表現。相反地，欲涵蓋所附之申請專利範圍內可包括之替代法、改良及相等物。在以下描述中，列述很多特定細節以使本發明完全被了解。在無某些或所有這些特定細節之情況中，本發明可以被實施。在其他例子中，尚

未詳細描述習知的方法操作，以致不會非必要地阻礙本發明。

電化學裝置在燃料電池應用中通常具有夾於多孔陽極及陰極之間的離子傳導電解質。(雖然使用燃料電池作為電化學裝置之說明用的實例，要了解本文所述之電化學裝置結構體包括氧生成器、合成氣體(syn-gas)生成器、氫氣分離器及類似裝置。)

本發明提供具有整合封口之電化學裝置結構體及彼之製法。整合封口將在電解質之一側的氛圍(例如空氣)與在電解質之另一側的氛圍(例如燃料)分離。該裝置通常具有載體層，該載體層包括多孔載體膜或區，及具有固體電解質設置於其上的稠密載體膜或區。藉共燒結該電解質、稠密載體及多孔載體，整合封口存在於該多孔載體／稠密載體及該電解質／稠密載體界面。如本文中所用的，"稠密"載體或電解質區係指載體或電解質，彼實質上無連接之孔隙以致彼為實質氣密的。

圖 1 顯示一般裝置結構體之習知設計，其中外部封口對著稠密電解質被密封。除了防止氛圍 1 及 2 混合之外，該外部封口將該裝置密封至一歧管。該外部封口也可將該裝置密封至其他裝置或至金屬罩。直接對著該電解質將該外部封口密封會嚴格限制封口材料及密封方法。例如，該材料必須是濕的或適合電解質表面，與該電解質在化學上是相容的，且係藉不破壞電解質之方法來施加。再者，需要符合該外部材料及電解質材料之熱膨脹係數(CTE)以避

免在電解質中引起非所欲之應力。

圖 2 是依本發明之某些具體表現的具有整合封口之電化學裝置的概圖。該稠密電解質 201 是在多孔載體 203 上。在稠密載體 207 上之該稠密電解質 201 的末端或周邊部分形成電解質／稠密載體界面 209。該多孔載體及該稠密載體是相同層之部分，且在多孔載體／稠密載體界面 211 彼此接觸。界面 209 及 211 形成使氛圍 1 及 2 不致混合的整合封口。為防止氛圍 1 及 2 混合，該稠密電解質對著該稠密載體來密封。該稠密載體實質上無連結之孔隙及裂痕以致彼實質上是氣密的，亦即在氛圍 1 及 2 之間具有可接受之低的滲漏比例。(依照材料而定，密度(亦即由固體材料所填充之網狀物的蓬鬆體積的百分比可以是至少 80%、90%、95%等以使該材料實質上無連結之孔隙)。該多孔性載體是足夠多孔的，以使氛圍 2 充分地滲透過載體而使電化學反應能發生。

如以下進一步討論的，該多孔載體及稠密載體係由相同材料類型所製成，典型是皆為金屬或皆為陶瓷金屬。在某些具體表現中，彼皆為相同材料，例如肥粒鐵不鏽鋼。

在圖 2 中所敘述的具體表現中，該稠密載體延伸超出電解質且連結至外部封口 213。該外部封口轉而連結至金屬罩 215。該外部封口典型是金屬；因為該外部封口係對著該稠密載體被密封，並非對著該電解質被密封，故金屬或其他材料之選擇不限於電解質相容性(例如 CTE 符合度)之考量。注意：在圖 1 所示之習知裝置中，該外部封口同

時防止氛圍 1 及氛圍 2 之混合，且將裝置對著該金屬罩安裝。這些功能在圖 2 所敘述之具體表現中被分離：該整合封口防止氛圍 1 及氛圍 2 混合，同時該外部封口被用來連接或安置該裝置至該金屬罩。

在某些具體表現中，該多孔載體是多孔電極。電極被支持之電池可以是陽極被支持的或陰極被支持的。該電極載體典型是金屬，例如金屬合金或陶瓷金屬複合材料(金屬陶瓷)。可被使用之金屬的實例包括鎳、銅、鐵、鉻、鈦、不鏽鋼、及含鉻之鎳合金。可被使用之金屬陶瓷的實例包括 Ni-YSZ 及 Cu-YSZ。在某些具體表現中，載體層提供機械性載體但並非是電極。例如，載體可以由不昂貴之高強度材料(例如金屬)組成，而電極層係由供特定目的(例如甲烷重組作用、氧還原作用或氫氧化作用)之具有高電催化活性的材料組成。(其中設置於該多孔載體與該稠密電解質之間的中間層係用作為陽極之結構體的實例將於下文中參考圖 3c-3d 進一步討論。)

稠密載體材料與多孔載體有相同類型，例如稠密載體及多孔載體是金屬／金屬或金屬陶瓷／金屬陶瓷。若為金屬，稠密載體及多孔載體可以是相同之金屬或合金，或可以是不同的金屬或合金。類似地，若是金屬陶瓷，稠密載體及多孔載體可以是相同或不同之陶瓷金屬。載體在稠密區及多孔區之間具有明顯的邊界，或可以是漸變之結構體，該漸變結構體在某段距離上由多孔或稠密所改變。

圖 3a-3d 顯示載體及電解質之不同實施方式的概略

圖，其中該電解質對著依本發明之稠密載體被密封。圖 3a 顯示如圖 2 所說明之組零件，且稠密電解質 301 重疊多孔載體 303，且稠密電解質 301 之末端或週邊部分係在稠密載體 307 上。也指明電解質／稠密載體及多孔載體／稠密載體界面 309 及 313。稠密載體區域 307 具有未被電解質所覆蓋之經暴露的區域 313。此經暴露之區域可以如上述地用來連接至外部元件或罩。

如以上指明的，在某些具體表現中，中間層安置於載體與電解質之間。圖 3b-3d 個別顯示一種具有多孔中間層 315 之裝置結構體。該多孔中間層可以是陶瓷、金屬陶瓷或金屬中間層。在一實例中，該多孔中間層是陶瓷或金屬陶瓷中間層(例如 YSZ 或 Ni-YSZ 中間層)，其可以作為電極及／或藉由橋接多孔載體之金屬粒子以輔助平滑且連續之薄電解質膜的噴霧沉積作用。本發明之不同具體表現包括存在或不存在此中間層。若該中間層存在，彼可以只存在於該多孔載體區之部分上(圖 3b)，彼可以存在於整個該多孔載體區上(圖 3c)，或彼可以橫跨該稠密／多孔載體界面(3d)。

在某些具體表現中，該稠密載體如圖 2 所示地連結至外部封口，該封口而後直接或經由另外之元件連結至罩、歧管、另一裝置(例如在多電池堆疊物中)等。在某些具體表現中，該稠密載體可以直接連結至罩或其他結構體，例如藉由旋入、捲入或插入罩中之孔，或其他型式之黏合或連接，包括焊接或銅焊。

典型地，電解質僅接觸稠密載體區表面之內部部分，且載體之末端或周邊延伸超出電解質。稠密載體之內部部分密封至電解質，且可得之外部部分黏合至外部封口。在某些具體表現中，然而，稠密載體可以不進一步延伸出電解質。外部封口可以連接至遠離電解質之載體表面。

整合封口適用於任何裝置形狀，包括平面形狀及管形狀。單一裝置可以含有一或多個整合封口。整合封口存在於電解質之周邊重疊載體之稠密部分之任何位置。例如，圖 4a-4c 顯示在管狀裝置中之整合封口的不同具體表現。450 區域代表接觸重疊之電解質的稠密載體區的部分。整合封口可以在裝置之周邊(圖 4a)、裝置之內部部分(圖 4b)、接觸裝置周邊及內部之區域(4c)。單一裝置可以含有一或多個整合封口。例如，管可以在一端或二端具有圖 4a 所示之整合封口。類似地，裝置可以具有一或多個整合封口於裝置內部；圖 4b 顯示二個此種內部封口。裝置也可以如圖 4a 在末端被密封或如圖 4b 或 4c 在內部位置上被密封。在圖 4b 或 4c 所示之具體表現中注意到：可以使用另一封口以密封裝置周邊。

圖 4d 顯示在圖 4b 或 4c 之管狀結構體實例中電解質及電極層之橫截面概略視圖。顯示外部電極層 405、稠密電極 401 及內部載體層(其包括多孔內部部分 403 及稠密部分 407)。稠密部分 407 被密封至稠密電解質 401，且稠密電解質／稠密載體界面或邊界在 409 指明。在其他具體表現中，具有稠密或多孔區之載體可以在管狀結構體之外

部部分上(例如在圖 4d 中之層 405 可以是具有稠密及多孔區之載體層)。依不同具體表現，管狀裝置有可以包括其他元件，包括內部及／或外部電流收集器、催化層、外部封口、金屬罩(未顯示)。稠密區 407 是用於電連接及／或機械連接之接觸點(例如使電接近內部層 403)，該等連接可以藉稠密區 407 及電解質 401 界面處的整合封口而能完成。稠密區 407 相對於電解質 401 可以是凹陷或被填滿的(如圖 4d 中者)，或彼可以是凸出於電解質 401(如圖 4e 中者，在以下另外描述)。

依不同具體表現，曝露之稠密載體區域(二者皆在裝置之周邊(如圖 4a 及 4b 中)及內部(如圖 4b 及 4c 中))可以用來作為機械載體之連接點，例如管狀片或連接棒。並且如以上指明的，在某些具體表現中，暴露之稠密載體區域被用來作為電連接點以用於與裝置交換電壓或電流。圖 4e 顯示具有電連結 417 之管狀結構體的橫截面概略視圖。稠密部分 407 連結至電連結 417 且係作為達於裝置內部之電接觸點。在此具體表現中注意到：稠密部分 407 凸出於電解質 401 而促進電接觸。使用這些接觸點之實例包括裝置偵測及控制，作為用於連接串聯及／或並聯之多個裝置的電流途徑，及作為電流提取點以減輕單元電流收集氣加諸於總裝置電流之限制。

圖 5 是一流程圖，其說明依本發明之某些具體表現之具有整合封口之電化學裝置結構體的製造方法的階段。首先，在操作 501 中，提供載體結構體生坯。該載體結構體

包括如上述之多孔及稠密區域。彼可以是具有多孔及稠密區域之單一材料，或彼可以是彼此接鄰安置之不同材料。然而在該方法之此時間點上，該結構體是生坯；亦即，彼尚未煅燒至足以將該材料燒結之溫度。提供該載體結構體生坯可以牽涉到用於稠密區及多孔區之粉末或粒子之製備。多孔性可以受到粒子尺寸及／或孔形成劑之使用及量等因素所控制。載體結構體生坯而後可以被形成，例如藉由負載或安置稠密粉末(亦即欲變為稠密部分之粉末)及多孔粉末至模或鑄模中而形成，以致該稠密粉末被安置在末端或周邊或以其他方式合適地被安置。該載體結構體生坯而後可以被素燒或者被處理以產生可處置之強度。

一旦該載體結構體生坯被形成，中間層在操作 503 中被任意地安置於載體結構體生坯上。如以上所述的，該中間層可以覆蓋全部或部分的載體結構體多孔區域，且可以橫跨該稠密／多孔界面。該稠密載體結構體表面之一區域被暴露以對著該電解質密封。在一實例中，藉浸漬塗覆以從 YSZ 及孔形成劑粒子之漿液形成 YSZ 中間層。可以使用其他已知的塗覆或沉積方法。

而後，在操作 505 中，電解質膜沉積在該中間層表面上(若存在)，及載體結構體生坯之所要的區域上(包括至少一部分之經暴露的稠密區域表面)。如參考圖 2 所討論的，在很多具體表現中，該電解質僅接觸稠密載體之一部分，且其餘的稠密載體沒有接觸以用於黏合至外部封口、歧管、金屬罩等。可以使用任何沉積電解質之合適方法。

在一實例中，使用氣溶膠噴霧以將 YSZ 電解質噴在表面上。

具有稠密及多孔區之載體結構體、中間層(若存在)、及電解質而後在操作 507 中被共燒結。在此方法期間，所有成分皆收縮。載體結構體之末端區域變為稠密，電解質變為稠密，且電解質及載體結構體之稠密末端經由機械性互鎖而連結以在該界面產生封口。所得之結構體的層可說是被共燒結的：例如電解質及稠密載體區之共燒結產生共燒結至稠密載體區之電解質層。注意到：與習知方法不同的，在此製造期間此電解質／載體封口被生成而不是於稍後之步驟產生。這有不昂貴及容易製造的優點。再者，因該封口是整合的，預期密封效能及壽命會增加。藉著使載體結構體末端稠密化，該共燒結操作產生封口於稠密及多孔載體界面。如以上指明的，此界面邊界可以是明顯的或漸變的。

與稠密載體區接觸之電解質的有效共燒結生成顯著的機械性互鎖於此二者之間，而提供整合之密封的封口。電解質、多孔性載體區及稠密載體區之有效共燒結可經由合適之材料、粒子尺寸、燒結計劃及孔形成劑／黏合劑添加劑的選擇而促進。選擇載體之粒子尺寸及載體之生坯密度以使燒結後該多孔區是多孔的，且稠密區燒結至接近完全密度。可以使用對電解質具有類似收縮度之載體材料。載體及電解質之間的 CTE 符合度被描述於美國專利 6,605,316，標題為 "Structures And Fabrication

Techniques For Solid State Electrochemical Devices"，其整體併入本為參考。正如所指明的，可以選擇該載體材料以與電解質有良好的 CTE 符合度。注意到：在載體與電解質(2 種材料)之間 CTE 符合比在載體、電解質與封口材料(3 種材料，此為先前技藝方法可能所需者)之間的 CTE 符合更容易。

電解質材料之實例包括經安定化之氧化鋯，該氧化鋯包括具有約 1-11 莫耳 % 以下摻雜物中之一者的氧化鋯：氧化釔、氧化鈣、氧化銦、氧化銻、及其組合物。

在某些具體表現中，使用相同材料於該載體之多孔及稠密區有助於有效共燒結。例如，可以使用不鏽鋼金屬於二區。對於多孔區及稠密區而言，孔形成劑之粒子尺寸、添加及量，以及生坯密度可以不同。

在燒結操作後，載體之稠密區域可以在操作 509 中任意地成形及／或連結至外部封口、金屬罩、配件等。正如所指明的，該稠密載體典型具有經暴露之區域，該區域不與電解質接觸。參見例如圖 3a-3d 中之區域 313。在某些具體表現中，此區域可以被成形以輔助配備至外部封口、歧管等。載體之經暴露的稠密區域可以藉網形狀燒結、機械加工或在其他情況中於燒結後成形而被成形，且藉繫緊、焊接、銅焊、擴散黏合等以添加其他部分。例如，在圖 4a 中管之稠密尾端可以被旋緊，且含有端緣、凸出處、凹陷處等，以排列或輔助連接該裝置至外部表面，例如歧管或第二裝置。這可以是一種永久之連接方法或可以

在另一產製操作期間有助於提供機械整合性。例如，稠密載體可以具有從其表面升起之針，該針與歧管或第二裝置中之溝互鎖。這些在稍後之銅焊、焊接、捲繞、或其他操作期間可以提供安定性及排列性。同樣地，在圖 4b 中內部稠密載體區可以具有凸出處或凹陷處以促進電連接或機械連接至其他裝置、歧管、電線管等。

在某些具體表現中，稠密載體區域在燒結期間接觸外部物體，其中該外部物體由一種會與稠密載體燒結黏合之材料製成。例如，圖 3a 之管可能具有經安置於管之稠密區域內側之喇叭狀或螺紋狀的管狀配件。在燒結操作期間(在以上參考圖 5 之方塊 507 來描述)，若該配件與稠密載體材料是相容的，該管會收縮於此配件上且黏合至此配件。金屬特別適於此方法。藉共燒結以連接管狀結構體至外部物件的概要實例顯示於圖 6 中，此圖顯示在燒結之前及之後管狀裝置之橫截面。多孔及稠密金屬載體粉末模製成管狀。稠密電解質粉末(在所示實例中為 YSZ 粉末)重疊多孔載體粉末及部分的稠密載體粉末。外部的部分(例如歧管、配件、扣件、封口等)安置於稠密載體內側。整個結構體被共燒結以將稠密載體粉末稠密化且將彼黏合至配件。

上述方法使高溫電化學裝置能被密封或連結至不與電解質相容之材料。

【實施方式】

以下實例企圖說明本發明之不同方面，且決不限制本發明。

實例 1：具有整合封口於肥粒鐵不鏽鋼載體上之 YSZ 電解質

薄且完全稠密之經氧化釔安定化之氧化鋯(YSZ)電解質層被共燒結於肥粒鐵不鏽鋼載體上。所得之結構體的橫截面影像顯示於圖 7 中。選擇載體之粒子尺寸及生坯密度以在燒結後使載體之主體為多孔性，但載體末端燒結成接近完全密度。該影像顯示載體之末端以及小部分之主體。YSZ 共燒結成連續稠密層，該層橫跨金屬載體之多孔及稠密部分。在 YSZ 與稠密金屬之間達成顯著之機械性互鎖而在該界面生成密封的封口。多孔的 YSZ 中間層插入稠密 YSZ 膜與多孔金屬與稠密金屬載體之一區之間。此層有助於平滑、連續且薄的 YSZ 膜的氣溶膠噴霧沉積作用。

在圖 7 中所示之結構體依以下方法製備。達成類似結構體之其他方法是在本發明之範圍內。

1. 產製金屬載體模製粉末

經水霧化之肥粒鐵不鏽鋼粒子與丙烯酸系黏合劑及聚乙二醇 6000 孔形成劑混合，研磨且篩選成 150 微米之燒結體。用於載體之多孔區之金屬粒子是 25-38 微米，且與 17 體積%黏合劑及 59 體積%孔形成劑混合。選擇這些參

數以在共燒結後生成與保留之合適多孔性相容之低的生坯密度。用於稠密區之金屬粒子是小於 25 微米，且與 17 體積 % 黏合劑及 26 體積 % 孔形成劑混合。選擇這些參數以在共燒結後能有接近完全的密度，且在共燒結期間總收縮度類似於 YSZ 膜及多孔金屬載體之總收縮度 (約 20-24% 之線性收縮度)。

2. 產製金屬載體生坯

金屬載體模製粉末被裝填於管狀模中，以致僅有管之末端區含有欲變為稠密區之粉末。粉末藉均壓冷壓縮來壓緊。

3. 沉積中間層 (任意的)

在脫離及素燒金屬載體以生成可處置之強度後，藉著從 YSZ 及丙烯酸系加工劑粒子之漿液浸漬塗覆而沉積多孔 YSZ 中間層。

4. 沉積 YSZ 電解質膜

電解質藉氣溶膠噴霧於中間層表面及稠密載體生坯之經暴露區域而沉積。

5. 共燒結

整個結構體在減低之壓力及 1300℃ 之條件下被共燒結。在此方法期間，所有的成分收縮，載體管之末端變稠

密，電解質變稠密，且電解質及稠密管末端經由機械性互鎖而連接以在該界面產生密封(氣密)的封口。

實例 2：密封品質分析

依實例 1 中所列之程序製備數個具有整合封口的管。不鏽鋼外蓋及歧管被銅焊在經暴露之稠密金屬管末端。電解質不被銅焊接觸。而後藉著在管內側用 10psi 空氣及在管外側用丙酮之氣泡測試以評估封口之密封性。所有整合的封口區域是氣密的。

實例 3：添加銅至不鏽鋼載體

製備二個載體樣品以說明銅添加至不鏽鋼載體的效果。製備載體，其類似於實例 1 中者。第一者包含 10 克 P434L 38-45 微米不鏽鋼粉末、2 克丙烯酸系溶液(15 重量%於水中)、1.5 克丙烯酸系孔形成劑珠粒(53-76 微米)、及 0.5 克 PEG6000。第二者是相同的，除了 10 重量%不鏽鋼用銅粉末代替。二載體之樣品被燒結至 1100℃ 及 1300℃。在 1100℃ 燒結後，具有銅之樣品收縮 4.5%；然而不具有銅之樣品收縮 3.6%。在 1300℃ 燒結之樣品的導電度在含水之 H₂ 環境中測量。具有銅之樣品提供 10.8kS/cm；然而不具有銅之樣品提供 5.6kS/cm。在燒結後，含銅載體之富含不鏽鋼及富含銅之區的混合物被觀察，顯示此二相的合金化不完全。

從此實例顯明：添加少量銅至不鏽鋼載體可以在燒結

之起初階段增加收縮度，及在最終燒結載體提供改良的導電性。此增加的收縮度可用以改良電解質膜與稠密或多孔載體區間之收縮度的符合度。經改良之導電性可以改良在整個多孔載體上之平面內導電作用，且若稠密區域被用來作為接觸點以與裝置交換電流，則經改良之導電性特別有用於載體之稠密區域。也預期：銅之延展性會改良接觸電阻及密封，特別是若稠密載體區域含有銅且被強制性地接觸鄰近裝置、罩、電流連結等。

雖然本發明已稍微詳細描述以供明確了解，明顯地：可以在所附申請專利範圍之範圍內完成某些改變及改良。應注意：有很多實施本發明之方法及組成物之替代方式。因此，本具體表現被認為是說明性且非限制性的，且本發明不限於本文中所給之細節。

【圖式簡單說明】

圖 1 是在固體氧化物燃料電池堆疊物中所用之習知封口的概圖。

圖 2 是依本發明之某些具體表現的具有整合封口之電化學裝置結構體的概圖。

圖 3a-3d 是依本發明之某些具體表現的具有整合封口之電化學結構體的概圖。

圖 4a-4c 是顯示依本發明之某些具體表現之管狀裝置中整合封口之設置。

圖 4d 及 4e 是在依本發明之某些具體表現之管狀裝置

中電極及電解質層之橫截面概圖。

圖 5 是描寫製造依本發明之某些具體表現之電化學裝置結構體的方法階段的流程圖。

圖 6 是製造具有整合封口之電化學裝置的方法的概略說明，其中稠密載體共燒結至外部元件。

圖 7 顯示共燒結於肥粒鐵不鏽鋼載體(其形成依本發明之某些具體表現的整合封口)上之 YSZ 電解質膜。

【主要元件符號說明】

201：稠密電解質

203：多孔載體

207：稠密載體

209：電解質/稠密載體界面

211：多孔載體/稠密載體界面

213：外部封口

215：金屬罩

301：稠密電解質

303：多孔載體

307：稠密載體

309：電解質/稠密載體界面

311：多孔載體/稠密載體界面

313：經暴露區域

315：多孔中間層

401：稠密電解質

403：多孔內部部分

405：電極層

407：稠密部分

409：稠密電解質/稠密載體界面或邊界

417：電連結

五、中文發明摘要

發明之名稱：高溫電化學裝置用之整合封口

本發明提供具有整合封口之電化學裝置結構體，及其製造方法。依不同之具體表現，此結構體包括以電解質與載體密封之薄且經支撐的電解質膜。載體的週邊在製造期間係自身密封的。週邊而後可以獨立地密封至歧管或其他裝置，例如經由外部封口。依不同具體表現，外部封口不與電解質接觸，藉此消除因針對電解質之密封而加諸於密封方法及材料的限制。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

INTEGRATED SEAL FOR HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL DEVICE

The present invention provides electrochemical device structures having integrated seals, and methods of fabricating them. According to various embodiments the structures include a thin, supported electrolyte film with the electrolyte sealed to the support. The perimeter of the support is self-sealed during fabrication. The perimeter can then be independently sealed to a manifold or other device, e.g., via an external seal. According to various embodiments, the external seal does not contact the electrolyte, thereby eliminating the restrictions on the sealing method and materials imposed by sealing against the electrolyte.

十、申請專利範圍

1. 一種電化學裝置結構體，其包含：

由稠密電解質所分開之第一電極及第二電極；

包含稠密載體區及多孔載體區之載體，其中該稠密載體區及多孔載體區共有稠密載體／多孔載體界面，且包含相同材料類型；

稠密電解質，其係安置於稠密載體區之至少一部份上以形成電解質／稠密載體界面；

電解質／稠密載體界面及稠密載體／多孔載體界面，而其在第一電極及第二電極間形成氣密封口。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電化學裝置結構體，其中材料類型係選自金屬及金屬陶瓷。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電化學裝置結構體，其另外包含連結至稠密載體區之外部密封元件。

4. 如申請專利範圍第 3 項之電化學裝置結構體，其中外部密封元件與稠密電解質無物理性接觸。

5. 如申請專利範圍第 3 項之電化學裝置結構體，其中外部密封元件係安置於稠密載體與金屬罩或歧管之間。

6. 如申請專利範圍第 3 項之電化學裝置結構體，其中稠密載體係配備至金屬罩或元件，其中該罩或元件與稠密電解質無物理性接觸。

7. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區提供用於與裝置交換電流或電壓之電接觸點。

8. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中多孔電極之一者包含多孔載體區。

9. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其另外包含安置在多孔載體區及稠密電解質之間的陶瓷中間層或金屬陶瓷中間層。

10. 如申請專利範圍第 9 項之電化學裝置結構體，其中另外地多孔電極中之一者包含中間層。

11. 如申請專利範圍第 10 項之電化學裝置結構體，其中中間層跨越稠密載體／多孔載體界面。

12. 如申請專利範圍第 10 項之電化學裝置結構體，其中中間層與稠密載體區無物理性接觸。

13. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體／多孔載體界面在稠密區及多孔區之間包含明顯的邊界。

14. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體／多孔載體界面包含分級的孔洞結構體。

15. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是一平面結構體。

16. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是一管狀結構體。

17. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密電解質跨越稠密載體區及多孔載體區。

18. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置

結構體，其中稠密電解質是經安定化之氧化鋯。

19. 如申請專利範圍第 18 項之電化學裝置結構體，其中稠密電解質是經氧化釔安定化之氧化鋯。

20. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區及多孔載體區包含相同材料。

21. 如申請專利範圍第 20 項之電化學裝置結構體，其中稠密載體區及多孔載體區包含肥粒鐵不鏽鋼。

22. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區位於載體的末端或週邊。

23. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是固態氧化物燃料電池。

24. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電解質及稠密載體區是共燒結的。

25. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的電化學裝置結構體，其中多孔載體區及稠密載體區是共燒結的。

26. 一種製造電化學裝置結構體之方法，該裝置結構體包含具有稠密載體區及多孔載體區之載體，及在電解質及稠密載體區之間包含至少一整合的氣密封口，該方法：

提供載體結構體生坯，該生坯被建構成以使在燒結後形成鄰近之稠密載體區及多孔載體區；

用電解質生料塗覆至少一部份之載體結構體生坯；及

將載體結構體生坯及電解質生料共燒結以形成具有鄰近稠密載體區及多孔載體區之載體，稠密載體區及電解質變為實質上無法透氣的，且於電解質／稠密載體區界面形

成整合的氣密封口。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其另外包含在用電解質生料塗覆一部份載體結構體生坯之前，沉積中間層生料在至少一部份載體結構體生坯上。

28. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其另外包含用電解質生料塗覆至少一部份中間層生料。

29. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其另外包含將稠密載體區連結至外部金屬封口、罩、歧管或配件以使該封口、罩、歧管或配件不與電解質接觸。

30. 如申請專利範圍第 26-29 項中任一項之方法，其中稠密載體區及多孔載體區包含相同材料類型。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中材料類型係選自金屬及金屬陶瓷。

32. 如申請專利範圍第 26-29 項中任一項之方法，其中稠密載體區及多孔載體區包含相同材料。

33. 如申請專利範圍第 26-29 項中任一項之方法，其中稠密載體區及多孔載體區是金屬材料的。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中稠密載體區及多孔載體區包含肥粒鐵不鏽鋼。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中稠密載體區及多孔載體區另外包含 1-20 重量 % 銅。

36. 如申請專利範圍第 26-29 項中任一項之方法，其中提供載體結構體生坯係包含提供一種包含肥粒鐵不鏽鋼及銅材料之生坯。

37. 一種電化學裝置結構體，其包含：

由稠密電解質所分開之第一電極及第二電極；

多孔載體區，其與稠密載體區接觸共燒結以形成不可透氣之稠密載體／多孔載體界面；

稠密電解質，其與至少一部份的稠密載體區接觸共燒結以形成不可透氣之電解質／稠密載體界面；

電解質／稠密載體界面及稠密載體／多孔載體界面在第一電極及第二電極之間形成氣密封口。

38. 如申請專利範圍第 37 項之電化學裝置結構體，其中多孔載體區及稠密載體區包含相同材料類型。

39. 如申請專利範圍第 37 項之電化學裝置結構體，其中材料類型係選自金屬及金屬陶瓷。

40. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其另外包含連結至稠密載體區之外部密封元件。

41. 如申請專利範圍第 40 項之電化學裝置結構體，其中外部密封元件與稠密電解質無物理性接觸。

42. 如申請專利範圍第 40 或 41 項之電化學裝置結構體，其中外部密封元件係安置於稠密載體與金屬罩或歧管之間。

43. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體係配備至金屬或元件，其中該罩或元件與稠密電解質無物理性接觸。

44. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝

置結構體，其中稠密載體區提供用以與裝置交換電流或電壓之電接觸點。

45. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中多孔電極之一者包含多孔載體區。

46. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其另外包含安置於多孔載體區及稠密電解質間之陶瓷或金屬陶瓷中間層。

47. 如申請專利範圍第 45 項之電化學裝置結構體，其中另外地多孔電極中之一者包含中間層。

48. 如申請專利範圍第 45 項之電化學裝置結構體，其中中間層跨越稠密載體／多孔載體界面。

49. 如申請專利範圍第 45 項之電化學裝置結構體，其中中間層與稠密載體區無物理性接觸。

50. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體／多孔載體界面在載稠密區及多孔區之間包含明顯的邊界。

51. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體／多孔載體界面包含分級之孔洞結構。

52. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是一平面結構體。

53. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是一管狀結構體。

54. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝

置結構體，其中稠密電解質跨越稠密載體區及多孔載體區。

55. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密電解質是經安定化之氧化鋯。

56. 如申請專利範圍第 55 項之電化學裝置結構體，其中稠密電解質是經氧化釔安定化之氧化鋯。

57. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區及多孔載體區包含相同材料。

58. 如申請專利範圍第 56 項之電化學裝置結構體，其中稠密載體區及多孔載體區包含肥粒鐵不鏽鋼。

59. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區位於載體的末端或週邊。

60. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中電化學裝置是固態氧化物燃料電池。

61. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區及／或多孔載體區包含銅。

62. 如申請專利範圍第 37-39 項中任一項的電化學裝置結構體，其中稠密載體區及／或多孔載體區包含肥粒鐵不鏽鋼及銅。

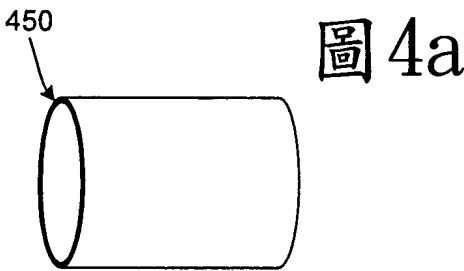


圖 4a

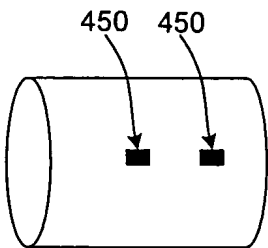


圖 4b

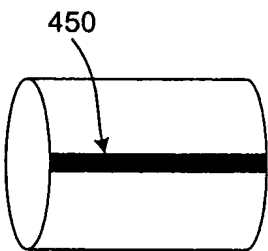


圖 4c

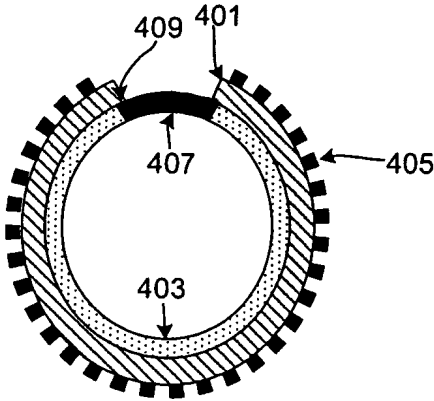


圖 4d

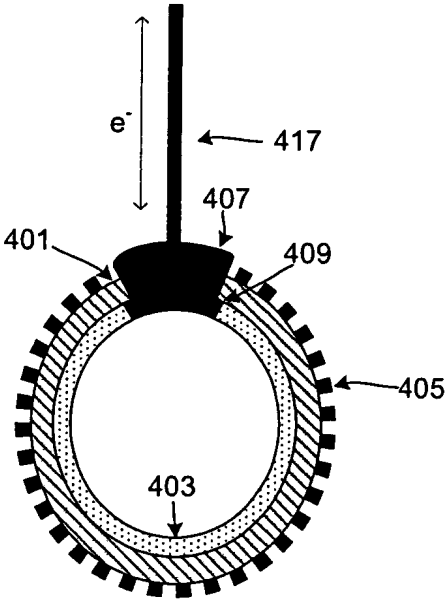


圖 4e

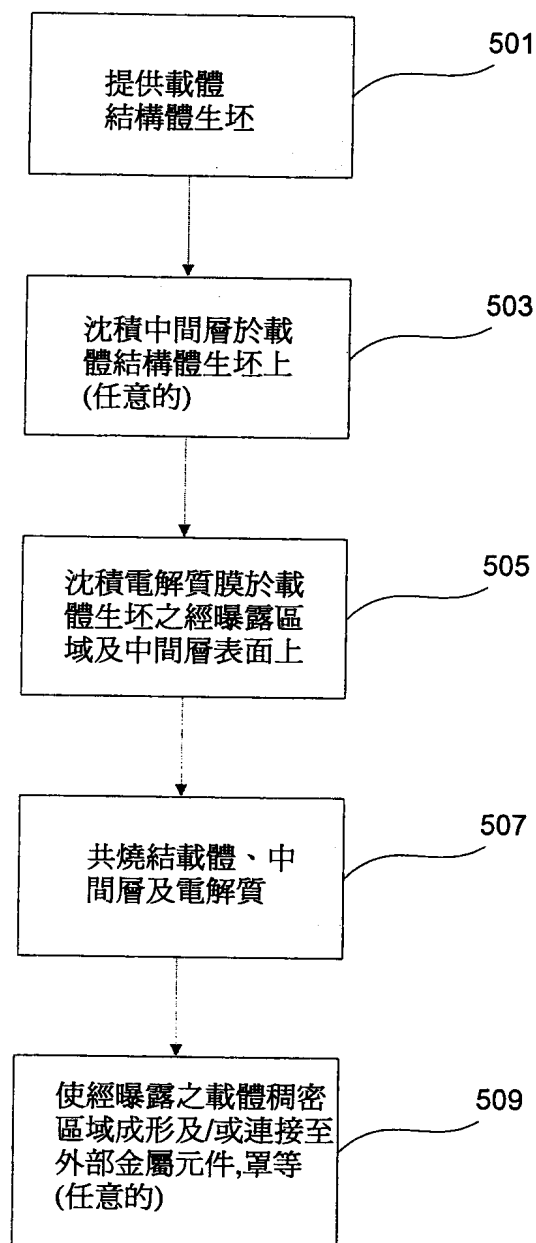


圖5

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (2) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

201：稠密電解質

203：多孔載體

207：稠密載體

209：電解質/稠密載體界面

211：多孔載體/稠密載體界面

213：外部封口

215：金屬罩

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無