



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105359321 A

(43) 申请公布日 2016.02.24

(21) 申请号 201480024849.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014.03.14

H01M 8/1213(2016.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/90(2006.01)

61/799,914 2013.03.15 US

H01M 8/0243(2016.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/028159 2014.03.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/143957 EN 2014.09.18

(71) 申请人 LG 燃料电池系统股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 Z·邢 Z·刘 R·W·格特勒

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 刘多益 江磊

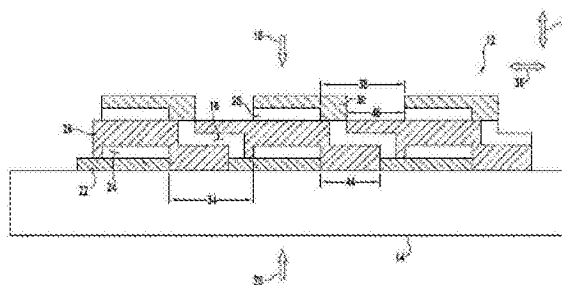
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

用于捕获铬而配置的燃料电池系统

(57) 摘要

在一些例子中,燃料电池包括阴极、毗邻该阴极的阴极导体层、通过该阴极与该阴极导体层隔开的电解质、以及通过该电解质与该阴极隔开的阳极,该阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池,且该阴极或该阴极导体层中的至少一个包含离溶氧化物,该离溶氧化物被配置以捕获存在于该燃料电池系统中的Cr蒸汽物质。



1. 一种燃料电池系统,包括:
阴极;
毗邻阴极的阴极导体层;
通过阴极与阴极导体层隔开的电解质;以及
通过电解质与阴极隔开的阳极,阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池,且阴极或阴极导体层中的至少一种包含离溶氧化物,该离溶氧化物被配置以捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
2. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极导体层由具有 A 位缺陷的 LSM 材料形成,其中离溶氧化物包含氧化锰离溶体,该氧化锰离溶体在燃料电池运行时由 LSM 的平衡浓度产生。
3. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,离溶氧化物通过与 Cr 蒸汽物质反应来从阴极气流中捕获 Cr 蒸汽物质。
4. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,离溶氧化物包含氧化锰。
5. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极导体层除了离溶氧化物以外还包括附加材料,该附加材料也被配置以同样捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
6. 如权利要求 5 所述的燃料电池系统,其特征在于,附加材料包含碱土金属氧化物。
7. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极导体层起主要传导路径的作用且捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
8. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极和阴极导电层包含离溶氧化物,该离溶氧化物被配置以捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
9. 如权利要求 8 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极导体层被配置以离溶出比阴极层更多的游离氧化物。
10. 如权利要求 8 所述的燃料电池系统,其特征在于,阴极起还原催化剂的作用且捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
11. 如权利要求 1 所述的燃料电池系统,其特征在于,还包括沉积于阴极导体层的外表面上的附加层以捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质,且附加层不向燃料电池提供任何所需的电子电导功能。
12. 如权利要求 11 所述的燃料电池系统,其特征在于,第三层的组合物包含与 Cr 蒸汽物质反应的碱土金属或稀土元素中的至少一种。
13. 一种包括形成燃料电池系统的方法,该燃料电池系统包含:
阴极;
毗邻阴极的阴极导体层;
通过阴极与阴极导体层隔开的电解质;以及
通过电解质与阴极隔开的阳极,阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池,且阴极导体层包含离溶氧化物,该离溶氧化物被配置以捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,阴极导体层由具有 A 位缺陷的 LSM 材料形成,离溶氧化物包含氧化锰离溶体,该氧化锰离溶体在燃料电池运行时由 LSM 的平衡浓度产生。

15. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,离溶氧化物通过与 Cr 蒸汽物质反应来从阴极气流中捕获 Cr 蒸汽物质。

16. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,离溶氧化物包含碱土金属氧化物。

17. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,阴极导体层除了离溶氧化物以外还包含附加材料,该附加材料也被配置以同样捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其特征在于,附加材料包含碱土金属氧化物。

19. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,阴极导体层起主要传导路径的作用且捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。

20. 一种燃料电池系统,包括:

阴极;

毗邻阴极的阴极导体层;

通过阴极与阴极导体层隔开的电解质;以及

通过电解质与阴极隔开的阳极阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池,且阴极导体层或阴极中的至少一种包含离溶氧化物,该离溶氧化物被配置以捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质离溶氧化物,阴极导体层由具有 A 位缺陷的 LSM 材料形成,且离溶氧化物包含氧化锰离溶体,该氧化锰离溶体在燃料电池运行时由 LSM 的平衡浓度产生。

用于捕获铬而配置的燃料电池系统

[0001] 本发明是按照由能源部授予的第 DE-FE0000303 号援助协议在政府的支持下完成的。政府享有本发明的一定权利。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及燃料电池如固体氧化物燃料电池。

背景技术

[0003] 燃料电池、燃料电池系统、以及用于燃料电池与燃料电池系统的内联接件 (interconnect) 仍然是人们感兴趣的领域。一些现有的燃料电池系统涉及某些应用具有各种不足、缺点和弊端。因此, 仍然需要在该技术领域的进一步贡献。

发明内容

[0004] 本发明的例子涉及包括配置以捕获燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质 (vapor species) 的一个或多个特征的固体氧化物燃料电池系统。例如, 该燃料电池系统可以包括阴极导电层和阴极, 其中该阴极或阴极导电层中的至少一个包含离溶氧化物 (exsolute oxide) 以捕获例如该燃料电池的氧化剂或空气侧中的 Cr 蒸汽物质。例如, LSM 阴极和 / 或 LSM 阴极导电层可以包括离溶 MnO_x , 该 MnO_x 与 Cr 蒸汽物质反应以捕获 Cr 物质从而防止或降低阴极的 Cr 毒化。

[0005] 在一个例子中, 本发明涉及一种燃料电池系统, 该燃料电池系统包括阴极、毗邻该阴极的阴极导体层、通过该阴极与阴极导体层隔开的电解质、以及通过该电解质与该阴极隔开的阳极, 该阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池, 且该阴极导体层包含离溶氧化物, 该离溶氧化物被配置以捕获存在于该燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。

[0006] 在另一个例子中, 本发明涉及一种包括形成燃料电池系统的方法, 该燃料电池系统包括阴极、毗邻该阴极的阴极导体层、通过该阴极与阴极导体层隔开的电解质、以及通过该电解质与阴极隔开的阳极, 该阳极、阴极导体层、阴极和电解质被配置以形成电化学电池, 且该阴极导体层包含离溶氧化物, 该离溶氧化物被配置以捕获存在于该燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质。

[0007] 本发明的一个或多个实施方式的详细内容参照附图和以下说明进行描述。本发明的其它特征、对象和优势会通过描述、附图和权利要求显而易见。

[0008] 附图的简要说明

[0009] 以下说明参照附图, 在数张视图中相同的附图标记代表相同的组件。

[0010] 图 1 是表示本发明实施方式的示例性燃料电池系统的示意图。

[0011] 图 2 是表示本发明实施方式的燃料电池系统的示例性横截面的示意图。

[0012] 图 3 是表示试验结果的图表。

[0013] 图 4 和图 5 是表示本发明实施方式的燃料电池系统的示例性横截面的示意图。

[0014] 参照附图, 本发明实施方式的燃料电池系统的非限定性例子的一些方面被示意性

地描绘。附图中描绘了本发明实施方式的一些方面的各种特征、组件及它们之间的相互关系。然而,本发明并不限于所提供的特定实施方式以及例示于附图和以下描述中的组件、特征及它们之间的相互关系。

[0015] 发明详述

[0016] Cr 物质 (Cr-species) 会是固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阴极的污染物,其例如存在于 SOFC 的氧化物或空气补给中。该 Cr 物质可能来自于平面 SOFC 技术的金属内联接件 (interconnect)。这种 Cr 物质会是 Cr 的最积极的来源,例如如果该金属内联接件与电池毗邻或连接,则 Cr 会通过固态扩散和蒸汽相而迁移至该电池。Cr 的第二种来源是装置配套组件 (balance of plant, BOP) 的金属五金件如热交换器、重整器、配管和仪表。在一些例子中,如果主要的内联接件是印刷好的贵金属陶瓷或是基于陶瓷的,则这种 BOP Cr 物质会是最令人担心的问题。另外,在一些情况下,力图要将从金属内联接件中释放出的 Cr 降到最低。在一些例子中,可以对金属内联接件施涂与形成于该金属上的 Cr 细屑反应的涂层,该涂层也可以捕获释放出的 Cr 蒸汽物质。这些例子并不保护电池区域如阴极免受特别是 Cr 的毒害,而是试图降低从 Cr 的主要来源释放出的 Cr 物质的量。

[0017] 用于燃料电池系统的示例性阴极包括 LSM 基阴极,该阴极可以在高温下为例如 ZrO_2 基 SOFC 提供令人满意的性能和耐久性。然而,如同其它阴极组合物一样,这种阴极可能被如上所述的 Cr 污染物毒化。因此,为了防止或降低这种阴极中的 Cr 毒化,需要在 Cr 物质到达燃料电池的阴极 / 电解质界面以前,去除固体氧化物燃料电池系统 (装置配套组件) 的上游和 / 或金属内联接件中产生的 Cr 物质。

[0018] 根据本发明的例子,燃料电池系统可以包括形成于活性阴极层之上的阴极导电层,该阴极导电层和 / 或阴极包含一种化合物,该化合物被配置以捕获存在于燃料电池系统如燃料电池的氧化物 / 空气侧中的 Cr 蒸汽物质。可以选择阴极导电层的化学组成以在燃料电池运行时使离溶氧化物存在于阴极导电层和 / 或阴极中,其例如通过与 Cr 蒸汽物质反应来捕获燃料电池中的 Cr 蒸汽物质,而不是将 Cr 蒸汽捕获化合物分别混合或者加入用于形成阴极导电层的粉末或其它材料中。以这种方式,该阴极导电层和 / 或阴极可以降低或防止 Cr 蒸汽物质对阴极的毒化。

[0019] 作为一个例子,在阴极导电层 (也称为阴极集电器或 CCC) 由 LSM 形成且位于典型的 LSM+ 离子相复合阴极顶部的情况下,阴极导电层中的离溶 MnO_x 会起 Cr 捕获材料 (capturing material) 的作用。例如,经过特别设计的 A 位缺陷 LSM 会是一种作为集电器和 Cr 捕获层都良好的材料,因为当 Mn 高度富集时,由于 LSM 的热力学不稳定性,在燃料电池工作和运行过程中,超过平衡浓度的 MnO_x 倾向于从 LSM 结构离析从而以游离 MnO_x 的形式存在。这种离溶的 MnO_x 能够与蒸汽相的 Cr 反应而形成 $(Mn, Cr)_3O_4$ 尖晶石并且沉淀于 CCC 层从而避免了阴极毒化。

[0020] 如下文将要描述的,在一些例子中,也可以向电流导体层中加入附加 Cr 捕获材料 (例如以大于可达到的含量而为简单的非化学配比 (non-stoichiometry), A 位缺陷) 以同样从空气中捕获 Cr 物质从而保护阴极免受 Cr 的毒化。这种 Cr 捕获方法可以应用于其它阴极材料如 LSCF 阴极、LSF 阴极、PSM 阴极、镍酸盐阴极等,但 CCC 层的优选捕集材料 (gettering material) 会根据该阴极材料的种类而有所不同。当使用其它阴极材料时,也可以有意设计阴极和 CCC 的组成以离溶出相应的氧化物来作为 Cr 捕集材料。例如,离溶出

的 Cr 捕获材料对于 LSCF 阴极是 CoO 和 / 或 Fe_2O_3 , 对于 LSF 阴极是 Fe_2O_3 , 对于 PSM 阴极是 MnO_x , 对于镍酸盐阴极是 NiO 。

[0021] 本发明的一些例子包括为阴极和 / 或阴极集电层特别选择 LSM 化学组成, 藉此, 作为 SOFC 的运行条件加上局部材料向离子相的相互扩散的结果, MnO_x 的残留量升高, 且这些来自于所形成的 LSM 阴极和集电的分散 MnO_x 相被用来捕获来自于例如装置配套组件的 Cr 蒸汽物质。该阴极集电器和 / 或阴极层在提供它们预期的电化学和集电功能的同时也起到作为捕获 Cr 的原位形成位置的作用。

[0022] 相比于将由 Cr 捕获材料形成的独立层印刷于阴极或 CCC 的顶部的方法, 本发明的例子可以在 SOFC 系统中捕获来自于多个来源的 Cr。例如, 或是来自于例如热交换器和管道工程这样的装置配套组件, 或是来自于平面 SOFC 系统中最常用的金属内联接件, 且将会进入活性阴极和尤其是会到达阴极 / 电解质界面的 Cr 物质的量降到最低, 从而保护该阴极免于毒化和电化学性能劣化。但是, 在一些例子中, 除了包含用于捕获 Cr 蒸汽物质的离溶氧化物的 CCC 和 / 或阴极以外, 还可以包括由 Cr 捕获化合物形成的独立层。位于阴极或 CCC 顶部的 Cr 捕获层可以是不导电的氧化物如碱土金属氧化物、例如优选 MgO , 或稀土金属氧化物、例如 Y_2O_3 。

[0023] 图 1 是表示本发明实施方式的示例性燃料电池系统 10 的示意图。如图 1 所示, 燃料电池系统 10 包括多个形成于基材 14 之上的电化学电池 12 (或“独立燃料电池”)。如下文将要描述的, 多个电化学电池 12 中的一个或多个可以包括本文所描述的示例性组合物的阴极和 / 阴极导电层, 该组合物被配置以捕获燃料电池 10 中的 Cr 蒸汽物质。电化学电池 12 通过内联接件 16 而串联地连接在一起。燃料电池系统 10 是置于扁平多孔陶瓷管之上的串联分段式排列方式, 但也可以理解本发明同样适用于其它基材如圆形多孔陶瓷管上的串联分段式排列方式。在各实施方式中, 燃料电池系统 10 可以是集成平面燃料电池系统, 也可以是管状燃料电池系统。

[0024] 每个电化学电池 12 包括氧化剂侧 18 和燃料侧 20。该氧化剂通常是空气, 但也可以是纯氧 (O_2) 或其它氧化剂, 例如, 包括用于具有空气循环回路的燃料电池系统的稀释空气, 且该氧化剂从氧化剂侧 18 补给至电化学电池 12 中。基材 14 可以是经过特别处理的多孔材料, 例如多孔陶瓷材料在燃料电池运行条件下是稳定的, 且与其它燃料电池材料在化学上相容。在其它实施方式中, 基材 14 可以是表面改性过的材料, 例如具有涂层或其它表面改性的多孔陶瓷材料, 该表面改性例如被配置以防止或降低电化学电池 12 层和基材 14 之间的相互作用。燃料如重整过的碳氢燃料、例如合成气通过多孔基材 14 中的通道 (未示出) 从燃料侧 20 补给至电化学电池 12 中。虽然在一些例子中会使用空气和由烃类燃料重整而得的合成气, 但应当理解利用其它氧化剂和燃料、例如纯氢和纯氧的电化学电池也可被使用而不背离本发明的范围。另外, 虽然燃料是通过基材 14 补给至电化学电池 12 中的, 但应当理解在其它实施方式中, 氧化剂也可以通过多孔基材补给至电化学电池中。

[0025] 图 2 是表示本发明实施方式的燃料电池系统 10 的示例性剖面的示意图。燃料电池系统 10 可以由丝网印刷于基材 14 之上的多个层形成。这可以包括使织网具有开口的处理工艺, 燃料电池层通过这些开口沉积于基材 14 之上。织网的开口决定了印刷出的层的长度和宽度。织网、线径、油墨的固含量和油墨的流变性会决定印刷出的层的厚度。燃料电池系统 10 层包括阳极导电层 22、阳极层 24、电解质层 26、阴极层 28 和阴极导电层 30。在一

种形式中,电解质层 26 可以是单层的,也可以由任意数量的子层形成。应当理解图 2 无需按照比例绘制。例如,为了图示清晰,垂直方向的尺寸有所夸大。

[0026] 在每个电化学电池 12 中,阳极导电层 22 将自由电子从阳极 24 导出,通过内联接件 16 将电子传导至阴极导电层 30。阴极导电层 30 将电子传导入阴极 28。内联接件 16 嵌入电解质层 26 中,与阳极导电层 22 电耦合,且在方向 32 上从阳极导电层 22 延伸穿过电解质层 26,然后在方向 36 上从一个电化学电池 12 延伸至下一个相邻的电化学电池 12,继而又在方向 32 上延伸至与该内联接件 16 电耦合的阴极导电层 30。特别是,内联接件 16 的至少一部分嵌入电解质层 26 的延伸部分中,该电解质层 26 的延伸部分是电解质层 26 沿着例如方向 32 延伸到阳极 24 和阴极 28 之外的部分、而不是夹在阳极 24 和阴极 28 之间的部分。

[0027] 用于固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的内联接件 16 优选是导电的,以将电子从一个电化学电池输送至另一个电化学电池;其在燃料电池运行过程中的氧化或还原环境下都是机械和化学稳定的;且该内联接件是无孔隙的,以防止燃料和 / 或氧化剂通过该内联接件扩散。如果该内联接件是多孔的,则燃料可能扩散至氧化剂侧并燃烧,导致局部热点,该局部热点会由于例如材料劣化和机械故障而造成燃料电池寿命缩短和燃料电池系统效率降低。相似地,氧化剂也可能扩散至燃料侧,导致燃料的燃烧。严重的内联接件泄漏会显著地降低燃料的利用率和燃料电池的性能,或者引起燃料电池或燃料电池堆的毁灭性故障。

[0028] 对于串联分段的电池,燃料电池组件可以通过将薄层沉积于多孔陶瓷材料如基材 14 之上来形成。在一种形式中,膜层包括内联接件在内通种丝网印刷工艺而沉积。在其它实施方式中,也可以使用其它工艺将该薄膜沉积或形成于基材之上。内联接件的厚度可以是 5 ~ 30 微米,但也可以厚得多,例如 100 微米。

[0029] 内联接件 16 可由包括 Ag、Pd、Au 和 / 或 Pt 在内的贵金属和 / 或它们的合金形成,但也可以使用其它材料而不背离本发明的范围。例如,在其它实施方式中,可以代替性地考虑使用其它材料,包括:贵金属合金,例如 Ag-Pd、Ag-Au、Ag-Pt、Au-Pd、Au-Pt、Pt-Pd、Ag-Au-Pd、Ag-Au-Pt、Ag-Au-Pd-Pt 和 / 或 Pt-Pd-Au-Ag 家族中的二元、三元、四元合金,包括具有少量非贵金属添加物的合金;金属陶瓷,由贵金属、贵金属合金和诸如氧化铝的惰性陶瓷相或具有不会引起显著寄生效应的最小离子导电率的陶瓷相形成,该具有最小离子导电率的陶瓷相如 YSZ (氧化钇稳定的氧化锆,也被称为掺杂了氧化钇的氧化锆,氧化钇以 3 ~ 8 摩尔%、优选 3 ~ 5 摩尔%掺杂)、ScSZ (氧化钪稳定的氧化锆,氧化钪以 4 ~ 10 摩尔%、优选 4 ~ 6 摩尔%掺杂)、经掺杂的二氧化铈;和 / 或导电陶瓷,如具有 A 位或 B 位取代或掺杂以取得作为内联接件的足够的相稳定性和 / 或充分的导电性的导电钙钛矿,例如包括经掺杂的钛酸锶 (如 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, $x = 0.1 \sim 0.3$)、LSCM ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_y\text{O}_3$, $x = 0.1 \sim 0.3$ 且 $y = 0.25 \sim 0.75$)、经掺杂的亚铬酸钇 (如 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, $x = 0.1 \sim 0.3$) 和 / 或其它经掺杂的亚铬酸镧 (如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, 其中 $x = 0.15 \sim 0.3$) 的至少一种;以及导电陶瓷,如经掺杂的钛酸锶、经掺杂的亚铬酸钇、LSCM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_y\text{O}_3$) 和其它经掺杂的亚铬酸镧。在一个例子中,内联接件 16 可以由 $y(\text{PdxPt}_{1-x})-(1-y)\text{YSZ}$ 形成。其中 x 以重量比计在 0 ~ 1 的范围内,对于更低的氢流量,优选 x 在 0 ~ 0.5 的范围内。y 以体积比计在 0.35 ~ 0.80 的范围内,优选 y 在 0.4 ~ 0.6 的范围内。

[0030] 阳极导电层 22 可以由镍金属陶瓷形成的电极导电层,该镍金属陶瓷例如为

Ni-YSZ (例如氧化钇在氧化锆中的掺杂量为 3 ~ 8 摩尔%)、Ni-ScSZ (例如氧化钪的掺杂量为 4 ~ 10 摩尔%, 优选包括第二种掺杂以达到相稳定, 例如 1 摩尔%的二氧化铈相对于 10 摩尔%的二氧化钪 - ZrO_2) 和 / 或镍掺杂的二氧化铈 (如 Gd 或 Sm 掺杂)、经掺杂的亚铬酸镧 (如 Ca 掺杂于 A 位上而 Zn 掺杂在 B 位上)、经掺杂的钛酸锶 (如 La 掺杂于 A 位上而 Mn 掺杂于 B 位上)、 $La_{1-x}Sr_xMn_yCr_{1-y}O_3$ 和 / 或通式为 $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ 的 Mn 基 R-P 相。或者, 认为用于阳极导电层 22 的其它材料也可使用, 如部分或全部基于贵金属的金属陶瓷。该金属陶瓷中的贵金属可以包括例如 Pt、Pd、Au、Ag 和 / 或它们的合金。陶瓷相可以包括例如钝性的不导电相和 / 或一种或多种其它钝性相, 其中钝性的不导电相包括例如 YSZ、ScSZ, 其它钝性相则例如具有所需热膨胀系数 (CTE) 以控制该层的 CTE 来与基材和电解质的 CTE 相匹配。在一些实施方式中, 陶瓷相可以包括 Al_2O_3 和 / 或尖晶石如 $NiAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgCr_2O_4$ 、 $NiCr_2O_4$ 。在其它实施方式中, 该陶瓷相可以是导电的, 例如经掺杂的亚铬酸镧、经掺杂的钛酸锶和 / 或 $LaSrMnCrO$ 的一种或多种形式和 / 或通式为 $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ 的 R-P 相。

[0031] 电解质层 26 可以由陶瓷材料形成。在一种形式中, 可以使用质子和 / 或氧离子传导陶瓷。在一种形式中, 电解质层由 YSZ 如 3YSZ 和 / 或 8YSZ 形成。在其它实施方式中, 电解质层 26 可以由 ScSZ 如 4ScSZ、6ScSZ 和 / 或 10Sc1CeSZ 取代 YSZ 或者与 YSZ 一起形成。在其它实施方式中, 可以使用其它材料。例如, 代替性地考虑电解质层 26 可以由经掺杂的二氧化铈和 / 或经掺杂的镱酸镧形成。在任何情况下, 电解质层 26 都基本上不渗透燃料电池 10 所使用的流体的扩散、但是允许氧离子或质子的扩散, 该流体例如作为燃料的合成气或纯氢、和例如作为氧化剂的空气或 O_2 。

[0032] 阴极层 28 可以由 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, 其中 $x = 0.1 \sim 0.3$)、 $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (如其中 $x = 0.3$)、 $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$ (如 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) 和 / 或 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ (如 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) 形成, 但也可以使用其它材料而不背离本发明的范围。例如, 代替性地考虑可以使用 Ruddlesden-Popper 镍酸盐和 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (如 $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$) 材料。

[0033] 阴极导电层 30 可以由导电陶瓷例如 $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ (例如 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$)、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (如 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$) 和 / 或 $Pr_{1-x}Sr_xCoO_3$ 如 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 的至少一种形成的电极导电层。在其它实施方式中, 阴极导电层 30 可以由其它材料例如贵金属陶瓷形成, 但也可以使用其它材料而不背离本发明的范围。该贵金属陶瓷中的贵金属可以包括例如 Pt、Pd、Au、Ag 和 / 或它们的合金。陶瓷相可以包括例如 YSZ、ScSZ 和 Al_2O_3 , 或其它控制热膨胀所需的不导电的陶瓷材料。如本文所述, 阴极 28 和 / 或阴极导电层 30 会包含离溶氧化物例如 MnO_x 以捕获存在于燃料电池系统 10 中的 Cr 蒸汽物质。

[0034] 可以使用任何合适的技术来形成图 1 和 2 的电化学电池 12。在图 2 的例子中, 阳极导电层 22 可以直接印刷于基材 14 之上, 作为电解质 26 的一部分。阳极层 24 可以印刷于阳极导电层 22 之上。电解质层 26 的一部分可以印刷于阳极层 24 之上, 而电解质层 26 的另一部分印刷于阳极导电层 22 和基材 14 之上。阴极层 28 印刷于电解质层 26 的顶部。阴极导电层 30 的一部分印刷于阴极层 28 和电解质层 26 之上。阴极层 28 通过电解质层 26 的局部厚度在方向 32 上与阳极层 24 隔开。

[0035] 阳极层 24 包括在方向 36 上延伸的阳极间隙 34。阴极层 28 包括在方向 36 上延伸的阴极间隙 38。在图 2 的例子中, 方向 36 基本上与方向 32 垂直, 但本发明并不限于此。间隙 34 将阳极层 24 分割成数个独立的阳极 40, 每个电化学电池 12 有一个阳极。间隙 38

将阴极层 28 分割成相应的数个阴极 42。每个阳极 40 和与其在方向 32 上隔开的相应的阴极 42 连同置于它们之间的电解质层 26 的一部分一起形成电化学电池 12。

[0036] 相似地,阳极导电层 22 和阴极导电层 30 分别具有将阳极导电层 22 和阴极导电层 30 分割成多个各自的阳极导体膜 48 和阴极导体膜 50 的间隙 44 和 46。术语“阳极导电层”和“阳极导体膜”可以交换使用,这是因为后者由一个或多个前者的层所形成;术语“阴极导电层”和“阴极导体膜”可以交换使用,这是因为后者是由一个或多个前者的层所形成。

[0037] 在一些例子中,阳极导电层 22 可以具有约 5 ~ 15 微米的厚度、即在方向 32 上测得的厚度,但也可以采用其它值而不背离本发明的范围。例如,考虑在其它实施方式中阳极导电层可以具有约 5 ~ 50 微米范围内的厚度。在另外的实施方式中,可以例如根据特定的材料和应用采用不同的厚度。

[0038] 相似地,阳极层 24 可以具有约 5 ~ 20 微米的厚度、即在方向 32 上测得的厚度,但也可以采用其它值而不背离本发明的范围。例如,考虑在其它实施方式中阳极层可以具有约 5 ~ 40 微米范围内的厚度。在另外的实施方式中,可以例如根据特定的阳极材料和应用采用不同的厚度。

[0039] 电解质层 26 可以具有约 5 ~ 15 微米范围内的厚度,且具有最小约 5 微米厚度的独立子层,但也可以采用其它厚度值而不背离本发明的范围。例如,考虑在其它实施方式中电解质层可以具有约 5 ~ 40 微米范围内的厚度。在另外的实施方式中,可以例如根据特定的材料和应用采用不同的厚度。

[0040] 阴极导电层 28 具有约 10 ~ 20 微米的厚度、即在方向 32 上测得的厚度,但也可以采用其它值而不背离本发明的范围。例如,考虑在其它实施方式中阴极层可以具有约 10 ~ 50 微米范围内的厚度。在另外的实施方式中,可以例如根据特定的阴极材料和应用采用不同的厚度。

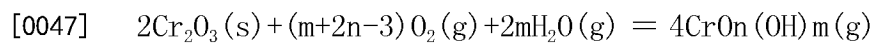
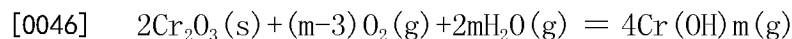
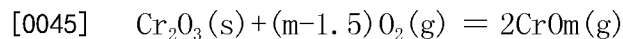
[0041] 阴极导电层 30 具有约 5 ~ 100 微米的厚度、即在方向 32 上测得的厚度,但也可以采用其它值而不背离本发明的范围。例如,考虑在其它实施方式中阴极导电层可以具有小于或大于 5 ~ 100 微米范围内的厚度。在另外实施方式中,可以例如根据特定的阴极导电材料和应用采用不同的厚度。

[0042] 虽然图 2 中没有示出,但在一些例子中,燃料电池系统 10 可以包括一个或多个位于内联接件 16 和相邻组件之间的化学阻挡层,该化学阻挡层用来降低或防止内联接件和相邻组件之间的扩散,相邻组件例如阳极和 / 或阳极导体膜和 / 或阴极和 / 或阴极导体膜,这种扩散会对某些燃料电池系统产生不良影响。在各实施方式中,这种化学阻挡层可被配置以防止或减少材料在内联接件和阳极之间的界面处、和 / 或内联接件和阳极导体膜之间的界面处、和 / 或内联接件和阴极之间的界面处、和 / 或内联接件和阴极导体膜之间的界面处的迁移或扩散,这可以提高内联接件的长期耐久性。例如,若没有化学阻挡,则可能在由贵金属陶瓷形成的内联接件和由 Ni 基金属陶瓷形成的阳极导体膜和 / 或阳极之间的界面处发生材料的迁移(扩散)。材料的迁移会在两个方向上发生,例如 Ni 从阳极导电层 / 导体膜和 / 或阳极迁移入内联接件,而贵金属从内联接件迁移至导电层 / 导体膜和 / 或阳极。材料的迁移会导致内联接件和阳极导体膜和 / 或阳极之间的界面处或其附近的孔隙度上升,导致一种或多种非导电相或低导电相在界面处富集,产生更高的面电阻率(ASR),且因此导致燃料电池性能的降低。内联接件和阴极之间的材料迁移和 / 或内联接件和阴极导体

膜之间的材料迁移会同时或交替地导致对燃料电池性能的有害影响。这种化学阻挡可以由金属陶瓷和 / 或导电陶瓷这两类材料中的一类或两类形成。

[0043] 图 4 是表示本发明实施方式的燃料电池系统的示例性横截面的示意图。图 4 的燃料电池系统和组件 / 层可与图 1 和图 2 中用于具有电池 14 的燃料电池系统 10 所描述的那些基本上相同或相似。

[0044] 如上所述,本发明的例子可以包括用于在例如向阴极层如阴极层 28 迁移之前捕获存在于燃料电池系统中的 Cr 的一种或多种技术和结构。如上所述,挥发性 Cr 物质可能是所观察到的由于 Cr 毒化而发生的固体氧化物燃料电池性能劣化的原因。在高温 SOFC 系统中形成的高价气态 Cr 物质以氧化物、氢氧化物和羟基氧化物的形式存在。 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 和气态 Cr 物质的化学反应可以表示为:



[0048] 在 SOFC 运行过程中,所形成的气态 Cr 物质先被气流夹带,再被输送至阴极侧,在这里它们被还原为固态 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 。通常, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的沉积优先发生于可以具备氧分子、电子和氧空位的反应性三相界面 (TPB) 处。然而,阴极的氧还原也发生于这些位置且不得与气态高价物质的氧还原竞争反应的权利。覆盖于反应位的催化惰性的 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 层减慢了氧还原的速率且因此增加了电阻。随着更多的 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 在 TPB 处沉淀出来,供氧分子使用的反应活性部位的数量变得越来越少,观察到性能的劣化。

[0049] 如上所述,本发明的例子涉及包括被配置以捕获燃料电池系统中的 Cr 蒸汽物质的一个或多个特征的固体氧化物燃料电池系统。例如,该燃料电池系统可以包括阴极导电层和阴极,该阴极或阴极导电层中的至少一个包含离溶氧化物以捕获例如该燃料电池的氧化剂或空气侧中的 Cr 蒸汽物质。例如,LSM 阴极和 / 或 LSM 阴极导电层可以包含离溶 MnO_x , 该离溶 MnO_x 与 Cr 蒸汽物质反应以捕获 Cr 物质,从而防止或降低阴极的 Cr 毒化。虽然本发明主要描述了具有相应 MnO_x 作为离溶氧化物的 LSM 的阴极和 / 或 CCC 的组合物,但也可以考虑其它组合物。例如,离溶 Cr 捕获材料可以是对于 LSCF 组合物为 CoO 和 / 或 Fe_2O_3 , 对于 LSF 组合物为 Fe_2O_3 , 对于 PSM 组合物为 MnO_x , 对于镍酸盐组合物为 NiO 。

[0050] 在一些燃料电池结构中,气态 Cr 物质在 LSM CCC 层中还原。新沉淀的具有细微颗粒的 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 颗粒高度倾向于和来自于 A 位缺陷 LSM CCC 的游离 MnO_x 进行反应、且在它们被输送至 LSM 阴极之前形成热动力学稳定的 $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ 尖晶石。以这种方式,CCC 中的游离 MnO_x (例如离溶 MnO_x) 可以捕获 Cr 蒸汽物质。这一机理在经由模拟系统条件下测试和 TEM 分析的内部氧化物 (subscale) 电池中得到了确认。

[0051] 在一个例子中,可以利用 A 位缺陷 LSM, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$ ($0.02 < y < 0.2$) 来形成 CCC 30 和 / 或阴极 28, 在这里,燃料电池阴极侧的运行温度和氧分压下 LSM 的平衡浓度 (equilibrium concentration) 引起了游离 MnO_x 离溶。通常 A 位缺陷越高的 LSM 组成就会离溶出越多的游离 MnO_x 。LSM 组成的选择取决于从燃料电池系统中的装置配套组件或其它金属组件中释放出来的 Cr 浓度。用于 CCC 层 30 的优选的 LSM 组成是高度 A 位缺陷的,例如 $0.1 \leq y < 0.2$ 。从 LSM 分离出的游离 MnO_x 会与 Cr 反应而形成尖晶石或其它化合物。

[0052] 在一些例子中,可以向 CCC 30 和 / 或阴极 29 (例如 LSM CCC 层) 中加入附加的 Cr

捕集材料以取得更好的 Cr 捕获效果。该附加的 Cr 捕获材料或“Cr 捕集材料”可以是稀土金属氧化物如 Y_2O_3 ，或碱土金属氧化物如 MgO 。在一些例子中，加入 CCC 30 中的附加的 Cr 捕集材料不需要具有导电性，因为其只是用作 Cr 捕集材料而不是电子的传导路径。

[0053] 优选 CCC 层 30 具有比活性阴极层 28 更多的 Cr 捕集材料，或更多的燃料电池运行过程中从 LSM 相中离溶出的 MnO_x 和 / 或加入 CCC 层的附加的 Cr 捕集材料，以将 Cr 蒸汽相向活性阴极层 28 的输送降到最低并且提高阴极的性能和长期耐久性。

[0054] 在一些例子中，可以为活性 LSM+ 离子复合阴极选择 A 位缺陷，以获得一定程度的游离 MnO_x 离溶，同时也在活性阴极 28 内对例如设法通过 CCC 层 30 的 Cr 物质提供一些 Cr 捕获性能。活性阴极 28 中的该 MnO_x 的含量对于存在于 CCC 层 30 中的 Cr 捕获材料可以是附加的或代替性的。例如，在少量的 Cr 未完全被 CCC 层 30 阻挡的情况下，存在于活性阴极 28 中的 MnO_x 会优先与 Cr 反应而不是与 LSM 相反应，将电化学性能的劣化降到最低。游离 MnO_x 从活性阴极 28 的离溶取决于燃料电池阴极侧的运行温度和氧分压，以及活性阴极 28 中使用的离子相。如果使用 MnO_x 具有较高溶解度的掺杂了氧化钪的氧化锆作为离子相，则优选高 A 位缺陷的 LSM 组成，如 10% 或更高 A 位缺陷，例如 $y \geq 0.1$ ，以离溶出足够的游离 MnO_x ，该游离 MnO_x 超出阴极离子相中氧化锰的溶解度极限。如果使用 MnO_x 具有较低溶解度的 3YSZ，则可以使用 A 位缺陷相对较低的 LSM 组成，如 5% A 位缺陷，例如 $y = 0.05$ 。

[0055] 在另一个例子中，可以向活性阴极层中加入附加的 Cr 捕集材料以捕获更多的 Cr 蒸汽物质而不影响阴极性能。该 Cr 捕集材料可以是过渡金属氧化物如 FeO_x 、 CoO_x 、 MnO_x 、 NiO_x 、 CuO_x 等，稀土金属氧化物如 Y_2O_3 、 La_2O_3 ，碱土金属氧化物如 MgO 。一种或多种附加的 Cr 捕集材料可以氧化物的形式向阴极墨水加入，并在电池运行过程中与阴极共烧 (co-fired)。

[0056] 图 5 是表示本发明实施方式的燃料电池系统的另一个示例性剖面的示意图。图 4 的燃料电池系统可与图 1 和图 2 以及图 4 中用于具有电池 14 的燃料电池系统 10 所描述的燃料电池系统基本上相同或相似。但是，图 5 的料电池系统例如除了包含离溶氧化物的 CCC 和 / 阴极以外，还包括沉积于 CCC 层表面（标记为“Cr 捕集层”）的附加的薄层。该薄层可以由配置在 LSM CCC 层顶部以捕获 Cr 的材料如 MgO 形成。例如，为了捕获 Cr，蒸汽相的 Cr 会与 MgO 层互相作用而形成 $MgCr_2O_4$ 尖晶石相。在这种情况下，沉积于阴极界面的 Cr 更少。Cr 捕获材料或“Cr 捕集材料”不限于 MgO 。例如，可以是其它过渡金属碱土金属氧化物如 SrO 、 Ca 、 BaO ，稀土金属氧化物如 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 PrO_x 和 NdO_x ，以及钙钛矿如 LNF，或其它合适的材料。阴极材料可以选自钙钛矿材料如经掺杂的亚锰酸镧、经掺杂的钴酸镧、经掺杂的铁酸镧。

实施例

[0057] 进行了多种实验以对本发明的示例性阳极组合物的一个或多个方面进行评价。在 Cr 源加压测试装置中测试了四个不同的 LSM 基阴极以评价 Cr 毒化对阴极性能的影响和劣化。在经过 4000000 小时的测试之后，通过 WDS 量化分析检测每个阴极和阴极集电 (CCC) 层中 Cr 的含量和分布。图 3 是表示结果的图表。结果显示 Cr 物质被显著捕获于 CCC 层中且其被捕获的量高度取决于 LSM 非化学配比。在 TEM 分析中观察到了由 Cr 蒸汽物质与 LSM CCC 中的游离 MnO_x 反应所形成的热力学稳定的 $(Cr, Mn)_3O_4$ 尖晶石。

[0058] 以上描述了本发明的各种实施方式。这些和其它实施方式都包括在所附的权利要求的范围内。

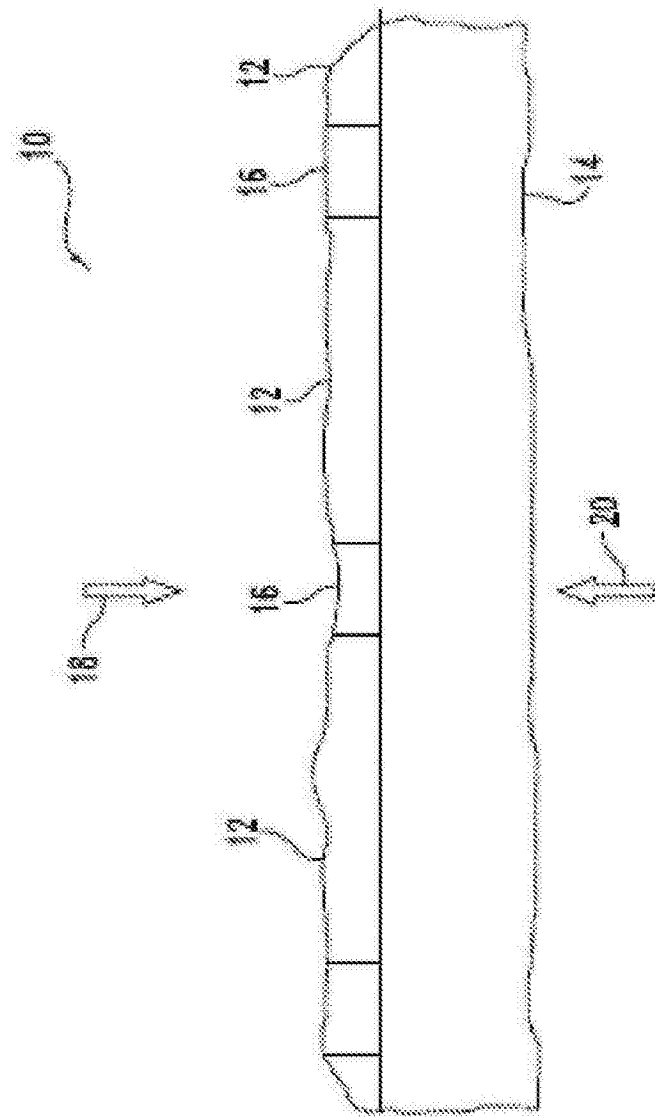


图 1

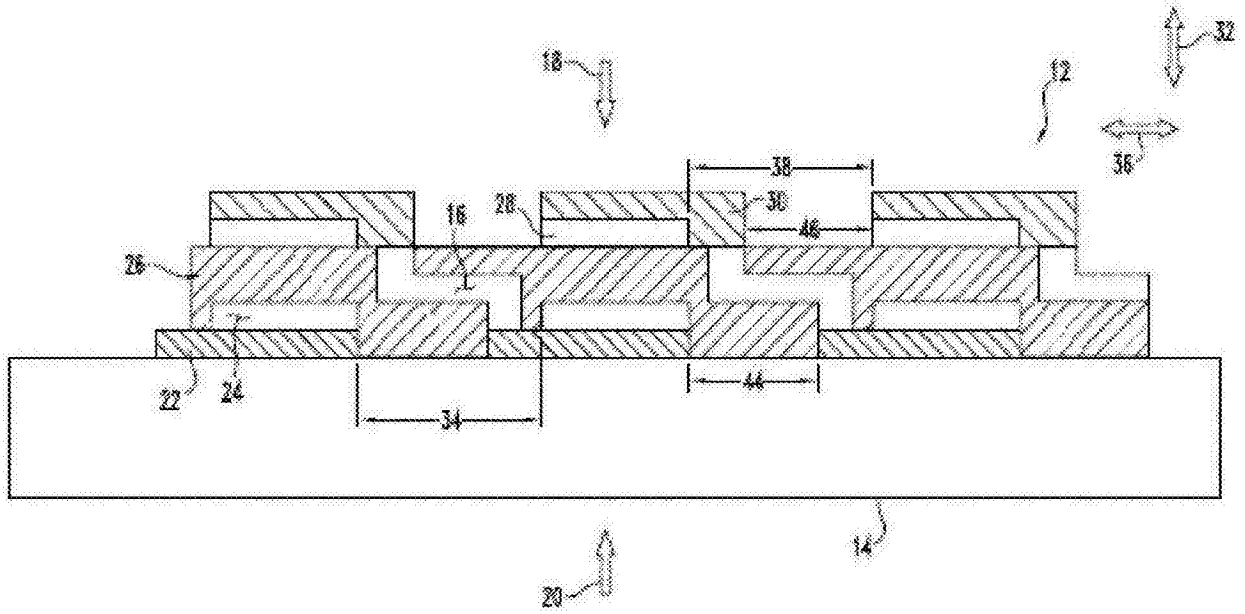


图 2

POTTD4_A: WDS定量分析

		060表面	060主体	060/阴极	阴极主体	阴极/电解质	电解质主体	劣化, ASR/1000小时
A1: LSM85-90:3YSZ	钨量%	1.62	0.58	0.88	0.74	0.23	0.034	0.008
	钨子%	1.87	0.52	0.93	0.64	0.12	0.002	
A2: LSM85-90:10ScSZ	钨量%	1.36	0.77	0.82	0.16	0.02	0.001	0.01
	钨子%	1.41	0.72	0.81	0.42	0.12	0.001	
B1: LSM80-98:10ScSZ	钨量%	0.78	0.57	0.34	0.28	0.32	0.005	0.0005
	钨子%	0.61	0.56	0.36	0.26	0.27	0.004	
B2: LSM80-95:10ScSZ	钨量%	0.65	0.34	0.60	0.36	0.65	0.001	0.0001
	钨子%	0.62	0.67	0.67	0.34	0.53	0.001	

测试条件: 900°C, 4bar, 14.6%RH湿度

图 3

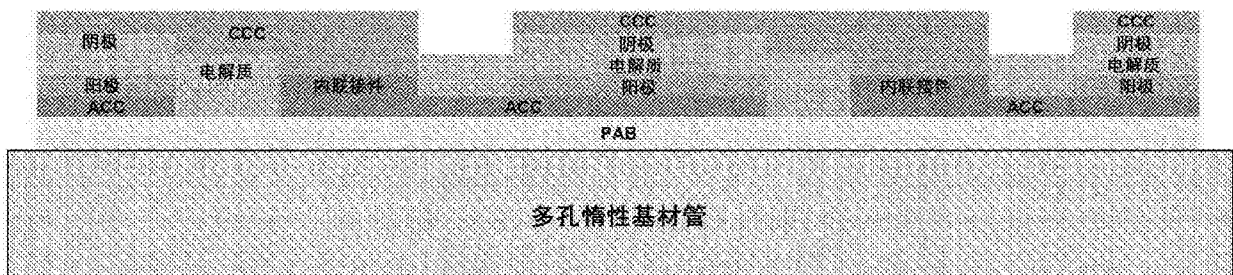


图 4

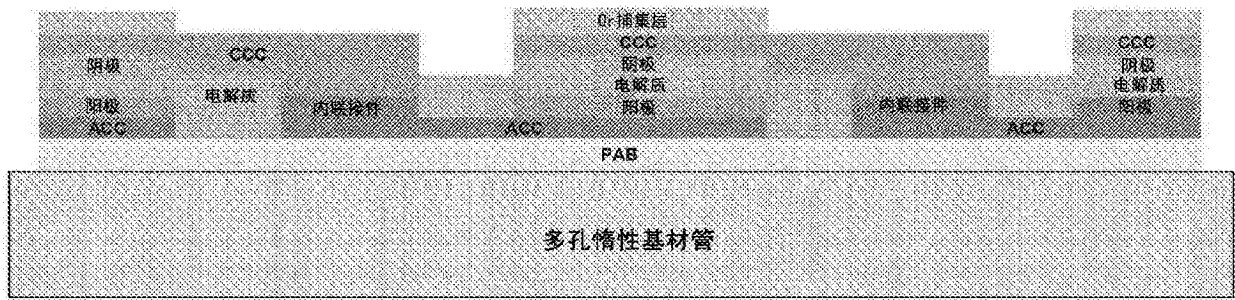


图 5