



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101383418 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 25

(21) 申请号 200810130977. X

(22) 申请日 2008. 08. 29

(30) 优先权数据

PA200701245 2007. 08. 31 DK

(73) 专利权人 丹麦技术大学

地址 丹麦灵比

(72) 发明人 P·布伦诺 M·莫根森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周铁 韦欣华

(56) 对比文件

CN 1985397 A, 2007. 06. 20, 权利要求 1—4,
权利要求 14—20, 权利要求 26, 说明书第 13 页
第 4—5 段, 第 15 页最后一段至第 16 页第 2 段.

CN 1739213 A, 2006. 02. 22, 权利要求 1—6.

审查员 赵中琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/86(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

H01M 8/02(2006. 01)

H01M 8/10(2006. 01)

G25C 7/02(2006. 01)

B01D 53/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

基于二氧化铈和不锈钢的电极

(57) 摘要

本发明涉及基于二氧化铈和不锈钢的电极。可以通过包括以下步骤的方法得到的金属陶瓷阳极结构:(a) 通过分散电子导电相的粉末和通过向分散体中添加粘结剂来提供浆料, 其中所述电子导电相包括 FeCrMx 合金, 其中 Mx 选自于 Ni、Ti、Nb、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 以及它们的混合物, (b) 形成所述电子导电相的浆料的金属载体, (c) 提供二氧化铈的前体溶液, 所述溶液包含溶剂和表面活性剂, (d) 用步骤 (c) 的前体溶液浸渍步骤 (b) 的结构, (e) 使步骤 (d) 中得到的结构经受煅烧, 和 (f) 实施步骤 (d)–(e) 至少一次。

1. 通过包括以下步骤的方法得到的金属陶瓷阳极结构：

(a) 通过分散电子导电相的粉末和通过向分散体中添加粘结剂来提供浆料，其中所述电子导电相包括 FeCrMx 合金，其中 Mx 选自于 Ni、Ti、Nb、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 以及它们的混合物，

(b) 形成所述电子导电相的浆料的金属载体，

(c) 提供二氧化铈的前体溶液，所述溶液包含溶剂和表面活性剂，

(d) 用步骤 (c) 的前体溶液浸渍步骤 (b) 的结构，

(e) 使步骤 (d) 中得到的结构经受煅烧，

(f) 实施步骤 (d)-(e) 至少一次，

该方法进一步包括使二氧化铈的前体溶液与镍前体溶液合并，其中所得到的阳极中镍的总量是 0.1-1.0 wt%，并且所述表面活性剂选自于阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。

2. 通过包括以下步骤的方法得到的还包含电解质的金属陶瓷阳极结构：

(a) 通过分散电子导电相的粉末和通过向分散体中添加粘结剂来提供浆料，其中所述电子导电相包括 FeCrMx 合金，其中 Mx 选自于 Ni、Ti、Nb、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 以及它们的混合物，

(b) 形成所述电子导电相的浆料的金属载体层，

(c) 在步骤 (b) 的结构上形成电解质并烧结所得到的结构，

(d) 提供二氧化铈的前体溶液，所述溶液包含溶剂和表面活性剂，

(e) 用步骤 (d) 的前体溶液浸渍步骤 (c) 中所得到的经烧结的结构，

(f) 使步骤 (e) 的结构经受煅烧，和

(g) 实施步骤 (e)-(f) 至少一次，

该方法进一步包括使二氧化铈的前体溶液与镍前体溶液合并，其中所得到的不包含所述电解质的阳极中镍的总量是 0.1-1.0 wt%，并且所述表面活性剂选自于阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中步骤 (a) 中的电子导电相还初始包含附加的氧离子导电相或混合的氧离子及电子导电相。

4. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中步骤 (b) 进一步包括提供浸渍层，其中所述浸渍层由：电子导电相、或氧离子导电相、或混合的导电相、或混合的导电相与电子导电相的组合、或氧离子导电相与电子导电相的组合组成，其中所述浸渍层中的电子导电相选自于 FeCrMx 合金、掺杂铈的钛酸锶、掺杂钒的钛酸锶、掺杂钽的钛酸锶以及它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中二氧化铈的前体溶液含有选自于 Gd、Sm、Y、Ca 以及它们的混合物的掺杂剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中实施浸渍和煅烧步骤最多五次。

7. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中煅烧步骤在 250℃或更低的温度下实施。

8. 根据权利要求 1 或 2 的阳极结构，其中所得到的阳极中镍的总量是 0.1-0.5 wt%。

9. 包括根据权利要求 1 和权利要求 3-8 中任一项的阳极结构的固体氧化物燃料电池。

10. 根据权利要求 1 至 8 任一项制备的阳极结构在电解池、氧分离膜、氢分离膜和电化学烟道气净化池中作为电极的用途。

基于二氧化铈和不锈钢的电极

技术领域

[0001] 本发明涉及包括金属支承的复合材料阳极 (metal supported composite anode) 的固体氧化物燃料电池 (SOFC)。特别地, 本发明涉及金属陶瓷 (cermet) 阳极结构, 其包含铁铬合金例如不锈钢的电子导电相和精细地分散在所述电子导电相之内的二氧化铈 (ceria) 基氧化物相。更具体地说, 本发明涉及不锈钢复合材料阳极, 包含分散在其中的纳米尺寸二氧化铈微晶的掺杂钇的二氧化铈相 (CGO)。

背景技术

[0002] 为了适用于诸如固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的燃料电池, 阳极 (燃料电极) 必须具备在高电化学活性及高氧化还原稳定性方面的高性能。目前现有技术的 Ni-YSZ 阳极在通常高于 800°C 的高操作温度下提供合理的电化学活性, 但通常不具备氧化还原稳定性。由于 Ni 的还原及氧化造成的 Ni-YSZ 阳极中的体积变化, 导致阳极材料中的不适当的机械应力, 这将损害燃料电池的性能。

[0003] 在 “Ni/YSZ and Ni-CeO₂/YSZ anodes prepared by impregnation of a solid oxide fuel cell” (Journal of Power Sources, Qiao 等) 中披露了通过流延和真空浸渍制备 Ni-CeO₂/YSZ 阳极。加入 CeO₂ 据说能提高电池的性能。

[0004] 专利号为 5,350,641 的美国专利 (Mogensen 等) 披露了在燃料电池中使用 CeO₂ 基陶瓷作为阳极。

[0005] 专利号为 6,752,979 的美国专利 (Talbot 等) 披露了用模板表面活性剂制备纳米尺寸二氧化铈粒子。通过例如在 300°C 下煅烧达成表面活性剂的清除以及随之形成晶粒尺寸为 2-10nm 的纳米尺寸粒子。

[0006] 在 “Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide” (Microporous and Mesoporous Materials, 54(2002), 97-103, Lundberg 等) 中披露了通过在约 400°C 的煅烧期间清除模板表面活性剂形成纳米尺寸二氧化铈粒子。

[0007] 根据常规的制备方法, 通过与含 Ni 阳极条接触的金属载体条的共烧结制造金属支承的电池。这导致了直接依赖于烧结温度的阳极层中 Ni、Cr 和 Fe 的广泛合金化 / 混合。在高温在还原气氛中共焙烧镍基阳极也导致镍粒子粗化到不可接受的大粒子尺寸。这可导致差的催化剂性能以及金属载体热膨胀系数、力学性质或抗氧化性能的变化。此外, 这种类型的阳极层在操作条件下会发生部分氧化, 并随后导致阳极层的膨胀和最终的电解质破裂。

[0008] WO-A-2005/122300 描述了金属支承的阳极结构, 由包含 FeCr 合金的粉末悬浮液、用于阳极浸渍的含 ScYSZ 及 FeCr 合金的层、电解质层制成。烧结如此得到的半电池, 通过真空渗入法将 Ni、Ce、Gd 硝酸盐的溶液浸渍到阳极层中, 由此得到含 40vol% Ni 的阳极。随后将阴极层沉积到电解质表面上。

[0009] WO-A-2006/116153 披露了这样一种方法, 通过在进行渗透之前清除含有金属盐、

表面活性剂和溶剂的溶液的溶剂,在单一步骤中在多孔结构的孔壁上形成精细粒子的连续网络。溶剂的清除通过加热进行。

发明内容

[0010] 已经制造出具有更稳定结构的金属支承的燃料电池。电池设计是基于通过直接用纳米结构的经掺杂二氧化铈进行金属载体的浸渍产生活性阳极结构,和所得到的阳极含有低于 10wt% 的 Ni。

[0011] 我们已经发现,如下文中所述,通过新颖的金属陶瓷电极,不仅防止了阳极的不利膨胀和从而防止差的稳定性,而且获得了出人意料的高性能,即,在宽温度范围上的高电化学活性,所述新颖的金属陶瓷电极可通过其中在 FeCrMx 合金的电子导电相中提供纳米尺寸二氧化铈粒子的方法获得。

[0012] 因此,根据本发明我们提供可以通过包括以下步骤的方法得到的金属陶瓷阳极结构:

[0013] (a) 通过分散电子导电相的粉末和通过向该分散体中添加粘结剂来提供浆料,其中所述电子导电相包括 FeCrMx 合金,其中 Mx 选自于 Ni、Ti、Nb、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 以及它们的混合物,

[0014] (b) 形成所述电子导电相的浆料的金属载体层,

[0015] (c) 提供二氧化铈的前体溶液,所述溶液包含溶剂和表面活性剂,

[0016] (d) 用步骤 (c) 的前体溶液浸渍步骤 (b) 的结构,

[0017] (e) 使步骤 (d) 中得到的结构经受煅烧,和

[0018] (f) 实施步骤 (d)-(e) 至少一次,

[0019] 该方法进一步包括使二氧化铈的前体溶液与镍前体溶液合并,且其中在所得到的阳极中镍的总量是 10wt% 或低于 10wt%。

[0020] 步骤 (b) 中的金属载体层的形成可以通过例如流延电子导电相的浆料并然后进行烧结来实施。

[0021] 在优选的实施方案中,还在阳极结构上提供电解质,即,氧离子导电相,例如钇稳定的氧化锆 (YSZ) 或铈-钇稳定的氧化锆 (ScYSZ),这是通过在包含电子导电组分的金属载体层上形成所述电解质实现的。因此本发明还包括进一步包含电解质的金属陶瓷阳极结构,其可通过包括以下步骤的方法得到:

[0022] (a) 通过分散电子导电相的粉末和通过向该分散体中添加粘结剂来提供浆料,其中所述电子导电相包括 FeCrMx 合金,其中 Mx 选自于 Ni、Ti、Nb、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al 以及它们的混合物,

[0023] (b) 形成所述电子导电相的浆料的金属载体层,

[0024] (c) 在步骤 (b) 的结构上形成电解质并烧结所得到的结构,

[0025] (d) 提供二氧化铈的前体溶液,所述溶液包含溶剂和表面活性剂,

[0026] (e) 用步骤 (d) 的前体溶液浸渍步骤 (c) 中所得到的经烧结的结构,

[0027] (f) 使步骤 (e) 的结构经受煅烧,和

[0028] (g) 实施步骤 (e)-(f) 至少一次,

[0029] 该方法进一步包括使二氧化铈的前体溶液与镍前体溶液合并,且其中所得到的阳

极中镍的总量是 10wt% 或低于 10wt%。

[0030] 提供电解质是实现诸如固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 的完整电化学装置的一个附加步骤;所缺失的只不过是另一个电极,例如 SOFC 中在电解质另一侧的阴极。

[0031] 在优选的实施方案中,任何上述实施方案的步骤 (a) 中的电子导电相初始还包含额外的氧离子导电相,例如钇稳定的氧化锆 (YSZ) (即,氧离子导电相与电子导电相的组合),或混合的氧离子及电子导电相,例如掺杂 Gd 的二氧化铈 ($\text{CGO}(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta})$) (即,混合的氧离子及电子导电相与电子导电相的组合)。因此,可以对金属载体提供约 20vol% 的 YSZ (20vol% 50/50 $\mu\text{m}/7\mu\text{m}$ YSZ),从而将整个金属载体形成为复合材料,例如通过混合 FeCrMx 合金粉末与氧离子导电相形成的复合材料。应该理解的是,在还原气氛中,例如在 SOFC 的阳极室中流行的那些气氛当中,虽然 YSZ 只传导氧离子,但 CGO 是混合导体,即,传导氧离子和电子这两者。电子导电相还可以初始包含其它添加剂,特别是致孔剂 (poreformers),例如可以通过热处理予以清除的碳质材料。

[0032] 在电解质形成于金属载体层上的实施方案中,优选通过流延电子导电相的浆料形成该金属载体。还可以实施一个或多个烧结步骤以形成烧结的金属载体。在一个特别的实施方案中,将电解质施加到金属载体上并然后进行共烧结,其中电子导电相起集电器的作用。烧结如此得到的金属载体以提供支撑的结构,其中例如 TZ8Y (Tosoh) 或 ScYSZ 的电解质形成约 $10\mu\text{m}$ 的薄层,而只包含电子导电集电器相的金属载体的厚度可有利地在 100–300 μm 的范围。

[0033] 本文中的术语“金属陶瓷”是指陶瓷–金属复合材料,即,陶瓷与金属的组合。

[0034] 本文中的术语“粉末”定义的是平均粒径范围在 0.2–100 μm ,优选为 0.1–10 μm ,例如约 0.2、0.5、1.0 或 5 μm 的粒子的集合。

[0035] 本说明书中的术语“相”和“组分”可互换使用,因此电子导电相具有与电子导电组分相同的含义。还显而易见的是,术语“电解质”和“氧离子导电相”在整个说明书中可互换使用。进一步的,术语“混合的氧离子及电子导电相”和“混合的导电相”具有相同的含义并可互换使用。

[0036] 本文中的术语“金属载体层”用来定义 FeCrMx 合金电子导电相,任选初始与氧离子导电相或混合的氧离子及电子导电相混合,其来自于含电子导电相的浆料的烧结、流延或流延和烧结。如下文所述,所述金属载体可以进一步提供有施加在其上的电解质层和/或浸渍层。

[0037] 术语“所得到的阳极”包括金属载体和任选的浸渍层,因为这些是最终电池阳极侧的一部分,但其不包括电解质。

[0038] 因此,在又一实施方案中,在形成所述金属载体层之后、施加电解质之前和用二氧化铈的前体溶液浸渍之前,提供包含金属、金属陶瓷、陶瓷或陶瓷复合材料的浸渍层。因此,所述金属载体作为梯度结构 (graded structure) 进行加工。所述浸渍层优选为金属、金属陶瓷、陶瓷或陶瓷复合材料,由电子导电相组成,或由氧离子导电相,如 YSZ 组成,或由混合的导电相,如 $\text{CGO}(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta})$ 组成,或由混合的导电相与电子导电相的组合,如 CGO/FeCrMx 组成,或由氧离子导电相与电子导电相的组合,如 YSZ/FeCrMx 组成。

[0039] 首先,通过例如流延法将如上文所述初始可以包含附加氧离子导电相或混合的

导电相的电子导电相形成金属载体层。然后通过金属载体上施加金属、金属陶瓷、陶瓷或陶瓷复合材料来提供由以下组成的浸渍层：电子导电相，或氧离子导电相，如 YSZ，或混合的导电相，如 CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$)，或混合的导电相与电子导电相的组合，或氧离子导电相与电子导电相的组合。在这里，电子导电相选自于 FeCrMx 合金、掺杂铌的钛酸锶、掺杂钒的钛酸锶、掺杂钽的钛酸锶以及它们的混合物。优选地浸渍层包含约 50vol% 的 CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$) 和 50vol% 的电子导电组分，但也可以使用如 20% CGO 和 80% 的其它比例。金属、金属陶瓷、陶瓷或陶瓷复合材料形成 10–50 μm 厚，通常约 20 μm 厚的浸渍层，这对于根据权利要求 1 的在金属载体上不形成电解质的实施方案和根据权利要求 2 的在其上形成电解质的实施方案均是适用的，如下所述特别是可用于后者。对于前者来说，在形成金属载体之后但在用二氧化铈浸渍所述结构之前施加浸渍层。

[0040] 因此，对于在金属载体层上形成或不形成电解质的任意一个实施方案，步骤 (b) 均可以进一步包括提供浸渍层，其中所述浸渍层由以下组成：电子导电相，或氧离子导电相，如 YSZ，或混合的导电相，如 CGO ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$)，或混合的导电相与电子导电相的组合，或氧离子导电相与电子导电相的组合，其中所述电子导电相选自于 FeCrMx 合金、掺杂铌的钛酸锶、掺杂钒的钛酸锶、掺杂钽的钛酸锶以及它们的混合物。

[0041] 浸渍层的提供使得可以实现金属载体与电解质更好的附着，接近于电解质的更高的离子电导率，和通过具有接近于电解质的改进的孔隙度，有助于随后采用二氧化铈溶液进行的浸渍，并由此将整个金属载体形成为复合材料 (forming a composite with the whole metal support)。

[0042] 根据本发明，将二氧化铈溶液浸渍到金属载体中并进行煅烧，以原位形成覆盖所述金属载体和任选的浸渍层表面的纳米尺寸二氧化铈粒子/微晶。所述纳米尺寸二氧化铈粒子变得精细地分散在 FeCrMx 合金（如不锈钢）的金属载体之内，从而完全覆盖 FeCrMx 合金粒子及任选的金属载体的其它表面，例如初始与电子导电相共同存在的氧离子导电相如 YSZ 的表面，以及上文所述的浸渍层的表面。

[0043] 术语“原位”是指在操作期间或当正在实施阳极结构的制备过程时。

[0044] 术语“纳米尺寸二氧化铈粒子或微晶”是指粒度（平均粒径）为 1–100nm，优选为 1 至 50nm，例如 5 至 40nm，如 5 至 20nm 的粒子。

[0045] 浸渍优选在真空中进行，以确保含表面活性剂的二氧化铈前体溶液渗入到金属载体的孔隙之中和渗入到任选的浸渍层中。

[0046] 通过去除模板表面活性剂形成纳米尺寸二氧化铈粒子。所述粒子形成纳米尺寸表面结构，其与电子导电相的高电导率结合，在宽温度范围上导致出人意料的高电学活性（低极化电阻）。

[0047] 以 FeCrMx 合金例如不锈钢形式提供电子导电相导致孔体积低于 70vol%，通常范围是 10–60vol%，且平均孔径为 1–50 μm ，优选为 2–10 μm 的金属载体层的形成。所述多孔金属载体层使得能够进行气体传输。FeCrMx 合金还可以包含约 0 至约 50vol% 的金属氧化物，其中所述金属氧化物选自于掺杂的氧化锆、掺杂的二氧化铈、Mg/Ca/SrO、 CoO_x 、 MnO_x 、 B_2O_3 、 CuO_x 、 ZnO_2 、 VO_x 、 Cr_2O_3 、FeO、 MoO_x 、 WO_3 、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 以及它们的混合物。添加一种或多种所述氧化物有助于调整所形成的金属载体层与阳极结构中形成的其它层的 TEC（热膨胀系数），从而减少它们的 TEC 差异。此外，所述氧化物可用于控制所述层的可烧

结性 (sinterability) 和晶粒生长。在例如 Mg/Ca/SrO 或 CoO_x 的情况下 TEC 将会增大,而在例如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、氧化锆和可能的二氧化铈的情况下 TEC 将会减小。因此添加相应的氧化物可以用于根据需要来控制 TEC 的差异。

[0048] 在进一步优选的实施方案中,FeCrMx 多孔载体层在所有的内和外表面上包含氧化物层。可以通过 FeCrMx 合金本身在合适气氛中的氧化形成所述的氧化物层。或者,可以在合金上涂覆氧化物层。所述氧化物层有利地抑制金属的腐蚀。合适的氧化物层包括例如 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 LaCrO_3 、 SrTiO_3 以及它们的混合物。所述氧化物层可优选进一步适当地被掺杂,例如碱土金属氧化物或其它掺杂剂,例如 SrTiO_3 中的 Nb_2O_5 或 CeO_2 中的 Gd_2O_3 。

[0049] 只包括电子导电相的金属载体层的厚度范围优选是约 50 至约 2000 μm ,更优选是约 100 至 1000 μm ,例如 100 至 300 μm 。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,表面活性剂选自于阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。优选表面活性剂是非离子表面活性剂,例如 Pluronic P123 型号下的表面活性剂 (BASF)。

[0051] 在进一步的实施方案中,二氧化铈的前体溶液含钆 (Gd)。钆起掺杂剂的作用,在浸渍和煅烧之后导致纳米尺寸 $\text{CGO}(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta})$ 粒子的形成,该粒子覆盖 FeCrMx 合金和初始存在于金属载体中的其它表面。其它合适的掺杂剂包括 Sm、Y 和 Ca 以及它们的混合物。因此,二氧化铈的前体溶液可以含有选自于 Gd、Sm、Y、Ca 以及它们的混合物的掺杂剂。

[0052] 在文献 (如 Mogensen 等, Solid State Ionics, 129 (2000) 63-94) 中已显示出掺杂二价或三价阳离子的二氧化铈具有足够高的离子电导率,使其在 SOFC 应用当中具有吸引力。诸如碱土金属、稀土金属氧化物 (alkaline, rare-earth oxides) 和 Y_2O_3 的许多掺杂剂在 Ce 亚晶格中具有高溶解度。用 +3 或 +2 阳离子取代 Ce^{4+} 造成阴离子空位点 (vacancy sites) 的产生,以补偿晶格中的电荷。为了增加导电率,掺杂剂的选择可能是重要的。在没有应变的晶格,即其中掺杂剂的离子半径尽可能接近于“匹配”半径,中得到最高的离子电导率,例如参见 Mogensen 等人的文章 (Solid State Ionics, 174 (2004) 279-286)。我们已经发现 Gd、Sm、Y 以及在一定程度上 Ca 是二氧化铈 (CeO_2) 的合适掺杂剂。二氧化铈的前体溶液中掺杂剂 (Gd、Sm、Y、Ca) 的量的范围是 5 至 50wt%,优选是 10 至 40wt%,这取决于溶解度与掺杂剂。

[0053] 通过实施浸渍和煅烧步骤至少一次,优选最多五次,确保增大量的二氧化铈渗透并覆盖 FeCrMx 合金粒子和金属载体以及任选的浸渍层中的其它表面。

[0054] 为了保持二氧化铈微晶粒子低于约 20nm 以及防止在 FeCrMx 合金上形成氧化皮 (腐蚀),煅烧步骤优选在 650°C 或更低,更优选在 350°C 或更低,例如 250°C 的温度实施。为确保煅烧,保持温度达 0.5hr 或更长,优选超过 1hr,例如 3hr 或 5hr 或 10hr 的保持时间。煅烧可以在氧环境中进行,优选在空气 (约 20% v/v 氧) 中进行,但其它气氛也是适用的,如在含有例如 9% v/v 的 H_2 和余量 N_2 的 H_2/N_2 气氛中进行。采用较低的煅烧温度、相对短的保持时间和含氧气氛,获得原位形成的二氧化铈粒子的较小粒度 (微晶尺寸),和从而较高的 BET 表面积。因此,在优选的实施方案中,煅烧步骤在空气中于 350°C 下进行 4hr,由此形成约 5nm 的二氧化铈粒子。二氧化铈粒子越小,则它们在金属载体和阳极的任选浸渍层中的分散就越好。此外,较低的煅烧温度比如约 250°C 或更低,例如 200°C,可以加快煅烧程序,从而促使浸渍周期更快,这意味着在较小的时间尺度内多次浸渍是可能的。由此整个制

备过程所花费的时间可以大大减少。

[0055] 本发明的阳极结构优于以 Ni-YSZ 为活性阳极结构的常规的金属支承的 SOFC。已经意外地发现,在金属载体中可以使用少量的金属催化剂,其量为阳极重量的少许 wt%,特别是小于约 10wt%,并导致阳极性能的进一步提高。特别是,少量镍的提供就 500℃至 850℃温度的更高的电化学反应活性而言改进性能。据信,二氧化铈相仍是主要的电催化活性组分,但 Ni 通过从和向二氧化铈粒子与电子导电相除去和/或分布电子而在一定程度上提高了催化性能。镍前体溶液优选为例如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的镍的水溶液。

[0056] 镍在 Ni-CGO 溶液中的量可以为约 10wt%,而 CGO 占所得到的阳极重量的 2-3%。所得到的阳极包括金属载体和任选的浸渍层,因为这些是最终电池阳极侧的一部分,但不包括电解质。有利的是 Ni 在所得到的阳极结构中的量为 0.05-5.0wt%,优选为 0.1-1.0wt%,更优选为 0.1-0.5wt%,最优选为 0.2-0.3wt%,该后者范围对应于 Ni 为 10wt%的 Ni-CGO 溶液且其中 CGO 占总阳极重量的 2-3%。这与根据现有技术的阳极形成了对比,其中现有技术中 Ni 在所得到的阳极中的量可以高得多,例如为 40wt%或者甚至更高。高数量的 Ni 导致镍粒子在烧结时发生熔合,从而造成镍的粗化,这是电池随时间而产生较高的活性下降或丧失的原因。我们已经发现,含有这种低数量镍的固体氧化物燃料电池在 800℃下可经受住长达 20 小时的快速加热和冷却,显示出比例如现有技术中的 Ni-YSZ 支承的电池更高的性能,并且相当重要的是显示出在约 650℃时低至约 4%/1000h 的劣化速率。如上所述通过具有小数量的镍,镍粒子相互分离,并且在 CGO 相中作为某种催化辅助中心。它们不熔合成较大的镍粒子或发生团聚。因而在宽温度范围(尤其是在 500-850℃的高关注范围,更尤其是在约 650℃的温度)上不仅可以更长时间地保持电池的性能,而且可以更长时间地保持电池的耐久性能。

[0057] 还可以按与掺杂的二氧化铈溶液类似的方式,通过提供含表面活性剂和溶剂的镍溶液来独立地制取 Ni 的前体溶液。然后在二氧化铈浸渍之后可以作为单独的步骤实施采用镍前体溶液的浸渍。

[0058] 在含有溶剂和表面活性剂的二氧化铈的前体溶液的制备过程期间,首先可以使含有铈和钆的溶液与诸如乙醇的合适溶剂混合。例如可以单独制备硝酸铈和硝酸钆的乙醇溶液。然后可以在例如室温下将优选为 Pluronic P123 的表面活性剂溶于硝酸铈溶液中或铈和钆硝酸盐的合并溶液中。

[0059] 两种溶液可以单独制备,一种用铈和钆硝酸盐,一种用 Pluronic123 表面活性剂。当物质完全溶于溶剂时可以使溶液混合。不仅可以使乙醇为溶剂,还可以使用能溶解所述硝酸盐和表面活性剂的其它溶剂或溶剂混合物,例如水。

[0060] 表面活性剂形成将铈和钆保持在一起的凝胶,与只由铈和钆氧化物的单独相组成的溶液相比,其最后导致更均匀的溶液。

[0061] 为了在浸渍经烧结结构时改善二氧化铈前体溶液的润湿,可以在表面活性剂-二氧化铈硝酸盐溶液或表面活性剂-铈和钆硝酸盐溶液中添加一种或多种附加的表面活性剂。所述一种或多种附加的表面活性剂优选为不同于第一表面活性剂(Pluronic P123)的非离子表面活性剂,例如 Triton X-45 或 Triton X-100。

[0062] 应该理解的是,煅烧之后,二氧化铈基氧化物相由结晶或半结晶的纳米尺寸微晶的网络组成,例如在 350℃下于空气中煅烧 4h 后处于 5nm 的范围内。这些微晶覆盖金属载

体和任选的浸渍层的粒子的表面。据信,这一特殊的表面结构与电子导电组分的高电导率结合,导致阳极的高电化学活性。

[0063] 由于其高电导率,金属载体中的 FeCrMx 合金可以用作集电器层和 / 或其可以用作电极载体层。术语金属支承的 SOFC 由此而来。

[0064] 当在两气氛设置中在钮扣电池上测量开路电压 (OCV) 时,与目前在固体氧化物燃料电池应用中以 Ni-YSZ 作为活性燃料电极的金属支承的电池相比,电化学反应活性得以保持或甚至提高。由于电极的明显的低活化能,大约为 0.5-0.7eV,在较低操作温度下性能也得以保持。换言之,在宽温度范围 (尤其是在 650-850℃,甚至在高关注的 500-850℃ 范围) 上对温度变化的敏感性降低并且高性能得以保持。

[0065] 可以采用目前用于制作用于固体氧化物燃料电池或类似应用的电极的各种制造技术。该新型复合材料阳极结构可以补充或取代目前使用的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中的燃料电极 (阳极) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 中的阴极。本发明因此包括含有权利要求 10 所述之本发明阳极结构的固体氧化物燃料电池 (SOFC)。因此当用于 SOFC 时,阳极结构本身不包含电解质。当然,为了得到 SOFC,除权利要求 1 的阳极结构本身外,还需要有电解质和阴极层。然后可以组装包括许多这种 SOFC 的 SOFC 堆。

[0066] 本发明的阳极结构可在燃料电池以外的应用中用作电极,其中阳极 (和阴极) 可以按不同于燃料电池中的方式工作。这些应用包括电解池和分离膜。因此如权利要求 11 中所述,我们也提供根据本发明制备的阳极结构作为电解池、氧分离膜、氢分离膜和电化学反应净化池中的电极的用途。

[0067] 特别地,所述阳极结构可以用作固体氧化物电解池 (SOEC) 中的电极,其中这种电极实际上用作阴极 (氢电极)。如前所述,如权利要求 2 中限定的那样提供电解质是实现诸如固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 的完整电化学反应装置的一个附加步骤;所缺失的只不过是电解质另一侧的另一个电极。

附图说明

[0068] 图 1 所示为根据本发明得到的具有浸渍的二氧化铈的金属支承的半电池 (即,没有阴极) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0069] 图 2 所示为根据本发明得到的具有浸渍的二氧化铈的金属支承的半电池的断裂截面的高放大率 SEM 图。

[0070] 图 3 所示为包括图 1 的阳极结构的钮扣电池的测试过程曲线。

[0071] 图 4 所示为在测试期的开始和结束时在 650℃ 下电阻抗谱 (electrical impedance spectroscopy, EIS) 的谱图。

[0072] 图 5 所示为在测试期的开始时 650℃ 下采用不同 H₂ 流动的电阻抗谱 (EIS) 谱图,说明低频弧 (low frequency arc) 中扩散带来的问题。

[0073] 图 6 所示为在 850℃ 时的电阻抗谱 (EIS) 的谱图。

[0074] 图 7 所示为根据实施例 4 的浸渍之前且没有阴极的半电池的 SEM 图像。

[0075] 图 8 所示为图 7 电池的测试初始阶段的电池电压历史。

[0076] 图 9 所示为图 7 电池在 0.25A/cm² 的耐久性测试中的电池电压历史。

[0077] 图 10A 所示为由 Ni-CGO20 (10wt% 的 Ni, 相对于 CGO20) 组成的对称电池在浸渍之

前的截面 SEM 图。IL = 浸渍层, E = 电解质。

[0078] 图 10B 所示为对称电池测试之后浸渍过的浸渍层的截面 SEM 图。最高测试温度为 750℃。

具体实施方式

[0079] 图 1 所示为根据本发明得到的半电池（没有阴极）的图像，其中电解质 (YScSZ) 直接施加在由不锈钢 (FeCr (350N)) 组成的金属载体的上方，浸渍层处于电解质和不锈钢层之间。浸渍层由具有约 50vol% 的 CGO ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) 和 50vol% 的不锈钢的金属陶瓷组成，为大约 20 μm 厚的层，与电解质接触。该半电池用二氧化铈前体溶液浸渍五次，随后各次浸渍之间进行煅烧。

[0080] 所述不锈钢在金属载体中充当电子导电相。浸渍层中初始 CGO 组分的存在是为了改善不锈钢与电解质的附着，并通过具有接近于电解质的改进孔隙度而有助于随后采用二氧化铈的浸渍。CGO 复合材料结构还提高离子电导率，使之接近于电解质。浸渍的二氧化铈溶液，其在煅烧后形成覆盖整个金属载体结构（见图 2）和浸渍层的表面的 CGO 的纳米尺寸晶体，充当电催化活性物质。浸渍层中的初始 CGO 组分也可能有一些电催化性能，但更大的贡献来自于浸渍的纳米尺寸二氧化铈相的小得多的粒子（晶体）。

[0081] 作为燃料电池在两气氛设置中研究 2x2cm 的钮扣电池，约 0.5cm² 的活性面积上喷涂有含 CGO 的未烧结的复合材料阴极，即 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (50:50)。该钮扣电池因此包含如图 1 所示的阳极结构和阴极两者。在整个测试期间测量作为时间函数的电池电压。电池电压示于图 3。电池在阳极侧用加湿的 9% H_2/Ar 加热，在阴极侧用空气加热。大约 13h 后将燃料气体切换到加湿的 H_2 。图 3 中的结果表明，电池在 650℃ 下的测试期间具有良好的稳定性，其中电池置于开路电压 4 天。

[0082] 在测试开始时在 650℃ 下在大约 3% H_2O 加湿的 H_2 中记录的钮扣电池的电阻抗谱显示出大的低频弧，如图 4 的右手侧所示。此低频区被认为是由扩散问题造成的，与电极性能无关；见图 5。

[0083] 由于电极性能主要与高频区有关，已发现 650℃ 下的极化电阻 (R_p) 最初为约 4 Ωcm^2 ，在测试期间下降到约 2.5 Ωcm^2 ，而 650℃ 下来自电解质的欧姆串联电阻 (ohmic serial resistance) (R_s) 随时间是相对稳定的。在 650℃ 在测试期间其只是从约 1.08 Ωcm^2 增加到 1.15 Ωcm^2 。还记录了 850℃ 时的电阻抗谱，示于图 6。高频率下的极化电阻 (R_p) 为大约 0.8 Ωcm^2 ，而 $R_s = 0.16 \Omega\text{cm}^2$ 。这导致 R_p 和 R_s 的近似活化能分别为 0.6±0.1eV 和 0.88±0.05eV。因此在宽温度范围 (650–850℃) 上获得高电化学活性（低 R_p ），同时不存在由于不利的阳极膨胀造成的电解质破裂。

[0084] 上述的极化电阻结果是保守的，因为测量是在包含本发明的阳极结构和阴极的钮扣电池上进行的。因此极化电阻是来自两个电极的电阻的组合。来自阴极的极化电阻相对较大，因为当测量开始时阴极复合材料 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (50:50) 是未烧结的，它在操作温度下被原位煅烧 / 烧结。

[0085] 已测试了另一个钮扣电池 (2x2cm, 活性面积 0.5cm²)，得到了高性能。使用氢为燃料，在 650℃ 下该电池产生的性能类似或甚至优于现有技术中 Ni-YSZ 支承电池的性能。此例中的金属支承的电池由以下组成（见图 7）：i) 含 FeCr (433) 不锈钢和 5vol% YSZ 的金属

载体 (MS), 350 μm 厚。ii) 含 FeCr(433) 不锈钢和 50vol% YSZ 的浸渍层 (IL), 40 μm 厚。iii) ScYSZ 基电解质 (E) 和 iv) 丝网印刷 (未处理 (green)) 的 LSCF:CGO 复合材料阴极。在施加阴极之前, 阳极侧用表面活性剂辅助的 Ni-CGO20 (相对于 CGO20 为 10wt% 的 Ni) 的硝酸盐溶液渗透两次。CGO 占所得到的阳极的约 10wt%。在各次浸渍之间和施加阴极之前将浸渍的半电池在 350°C 下煅烧 2h。

[0086] 使电池经受高温期, 用以考查加热对电池性能和稳定性的影响。图 8 显示当电池保持在开路电压 OCV 时在初始阶段测试的电池电压历史。该初始测试表明电池经受住快速的加热 / 冷却 (240°C h^{-1}), 且电池耐受加热至 $\sim 800^\circ\text{C}$ 。所述电池电压接近理论电池电压, 是稳定的, 且在温度偏移过程之后未显示出任何泄漏 / 气体交叉 (gas crossover) 的显著增加。

[0087] 电池性能归纳在下表中, 其显示在 655°C 和 749°C 下得到的面积比电阻 (area specific resistance, ASR), 燃料组成为 4% 的 H_2O 和余量的 H_2 , 采用纯氧作为氧化剂。在 0.6V 的电池电压下给出 ASR 值。

[0088]

0.6V 下的 SR/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.6V 下的 SR/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
655°C, 4% H_2O	749°C, 4% H_2O
0.54	0.26

[0089] 在 0.25A cm^{-2} 和 655°C 下恒流 (galvanostatically) 测试电池的耐久性。耐久性测试期间的电池电压历史示于图 9。基于电池电压的变化观察到的劣化速率为 4.2% / 1000h。概括起来, 此电池测试表明, 本发明的电池设计和浸渍过程产生这样的电池: 能经受住快速的加热 / 冷却, 能在 800°C 下耐受长达 20h 的时间, 在 650°C 时的性能显著优于 Ni-YSZ 支承的 SOFC, 和在 655°C 的操作温度下显示出低于 5% / 1000h 的劣化速率。

[0090] 对称电池结果:

[0091] 还在对称电池上进行了测量, 所述对称电池由在厚电解质上的 Ni-CGO20 (相对于 CGO20 为 10wt% 的 Ni) 浸渍的浸渍层 (和以前所述类似的 IL 和浸渍程序) 组成。这样做是为了设法评价阳极对整个电池电阻 (如前述的在钮扣电池上测量的) 的贡献。具有 IL-E-IL 的对称电池示于图 10A。该电极已用表面活性剂辅助的 Ni-CGO20 (10wt% Ni) 的硝酸盐溶液 (即, 上述在钮扣电池的阳极上所使用相同溶液) 渗透两次。在加湿 H_2 中的测试之后经浸渍的相示于图 10B。

[0092] 已经在单气氛设置中通过电化学阻抗谱 (EIS) 对对称电池上的电极极化电阻 (R_p) 进行了表征。已经在具有用水饱和的 (环境温度) H_2/N_2 混合气体的各种气氛下在 500–800°C 之间进行了测量。在 650°C 和 750°C 在加湿氢 (大约 3% H_2O) 中本发明的经浸渍阳极的极化电阻 (R_p) 经测量分别为 $0.119\ \Omega\ \text{cm}^2$ 和 $0.057\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。结果表明所述阳极在宽温度范围上具有优异的性能, 这进一步证明了本发明在改善金属支承的 SOFC 的燃料电极性能方面的有效性。

[0093] 实施例

[0094] 实施例 1

[0095] 使用以下程序制备渗透溶液, 所述渗透溶液用于制作金属支承的金属陶瓷 SOFC 阳极。

[0096] 1. 制备含 0.8 摩尔 / 升的硝酸铈和 0.2 摩尔升的硝酸钪的乙醇溶液 (10g 乙醇)。

- [0097] 2. 在室温下将 1g 的 Pluronic P123 表面活性剂溶解在硝酸盐溶液中。
- [0098] 3. (任选) 单独制备两种溶液。一种用铈和钪硝酸盐, 一种用 Pluronic P123 表面活性剂。当组分完全溶于乙醇时使溶液混合。
- [0099] 4. (任选) 添加额外表面活性剂 (例如 Triton X-45 或 Triton X-100) 以改善渗透溶液的润湿性。在一项实验中向硝酸盐和 Pluronic P123 溶液中添加大约 0.3g 的 Triton X-100。
- [0100] 5. 制造包含多孔的电子导电相的金属载体层。该电子导电相由 FeCrMx 合金 (FeCr (350N)) 组成。
- [0101] 6. 通过分散不锈钢粉末和诸如致孔剂的其它添加剂制备电子导电相的浆料。分散后加入粘结剂并流延浆料。
- [0102] 7. 在流延的结构上通过喷涂施加 ScYSZ 电解质层。在喷涂电解质层以后将半电池在 1200–1300°C 在 H₂/Ar 混合物中进行烧结, 形成包含电子导电相 (不锈钢) 和电解质的金属载体。
- [0103] 8. 在已制备阳极金属载体之后, 将制备的二氧化铈渗透溶液浸渍到阳极金属载体的开孔当中。渗透在真空下进行。
- [0104] 9. 渗透以后将电池在 350°C 在空气中进行煅烧。该热处理除去表面活性剂并形成所需的氧化物 (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ})。
- [0105] 10. (任选) 重复步骤 8–9 多次以得到增加量的掺杂的二氧化铈。
- [0106] 实施例 2
- [0107] 与实施例 1 相同, 但其中金属载体 (不锈钢) 还初始包含附加的钪稳定的氧化锆 (YSZ) 氧离子导电相: 20vol% 50/50 1 μm/7 μm YSZ)。
- [0108] 实施例 3
- [0109] 与实施例 1 或实施例 2 (步骤 1–6、8–10) 相同, 但在施加电解质层之前, 在金属载体和电解质之间提供约 20 μm 厚的浸渍层。这里, 浸渍层包含约 50vol% 的 CGO (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}) 和 50vol% 的电子导电组分 (FeCr (350N))。
- [0110] 实施例 4
- [0111] 制备图 7–9 的结构 (没有阴极的半电池):
- [0112] 使用以下程序制备渗透溶液, 所述渗透溶液用于制作金属支承的金属陶瓷 SOFC 阳极。
- [0113] 1. 制备含 2.4 摩尔 / 升的硝酸铈和 0.6 摩尔 / 升的硝酸钪以及硝酸镍的水溶液 (10g 水)。硝酸镍的量对应于相对于 CGO20 为 10wt% 的 Ni。
- [0114] 2. 在室温下使 1g 的 Pluronic P123 表面活性剂溶于硝酸盐溶液。
- [0115] 3. 制备包含多孔的电子导电相的金属载体层。该金属载体层还包含 5vol% 的 YSZ。该电子导电相由 FeCrMx 合金 (FeCr (433)) 组成。
- [0116] 4. 通过分散不锈钢粉末和 YSZ 以及诸如致孔剂的其它添加剂来制取用于金属载体制备的浆料。分散后加入粘结剂并流延浆料。
- [0117] 5. 制备包含多孔电子导电相的浸渍层。该浸渍层包含 50vol% 的 YSZ。该电子导电相由 FeCrMx 合金 (FeCr (433)) 组成。
- [0118] 6. 通过分散不锈钢粉末和 YSZ 以及诸如致孔剂的其它添加剂来制取用于浸渍层

制备的浆料。分散后加入粘结剂并流延浆料。

[0119] 7. 利用层压过程将 4 和 6 的两个流延层安置在一起。在该层压结构上通过层压施加流延的 ScYSZ 电解质层。层压电解质层后将半电池在 1200-1300℃ 在 H_2/Ar 混合物中进行烧结, 形成包含电子导电相 (不锈钢)、浸渍层和电解质的阳极金属载体。

[0120] 8. 在已制备阳极金属载体之后, 将制备的二氧化铈和镍的渗透溶液浸渍到阳极金属载体的开孔当中。渗透在真空下进行。

[0121] 9. 渗透以后将电池在 350℃ 在空气中进行煅烧。该热处理除去表面活性剂并形成所需的氧化物 ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/NiO$)。

[0122] 10. (任选) 重复步骤 8-9 多次, 在该情况中重复两次, 以得到增加量的掺杂的二氧化铈 /NiO 相。

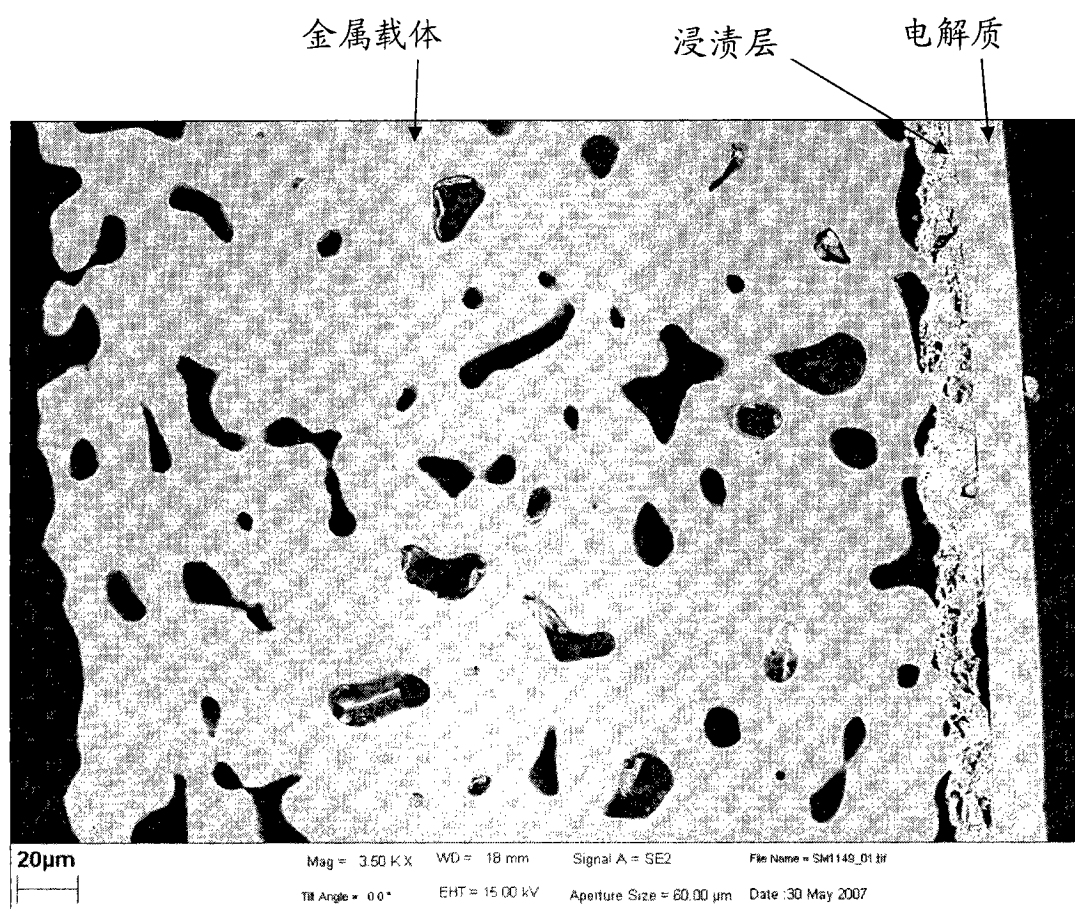


图 1

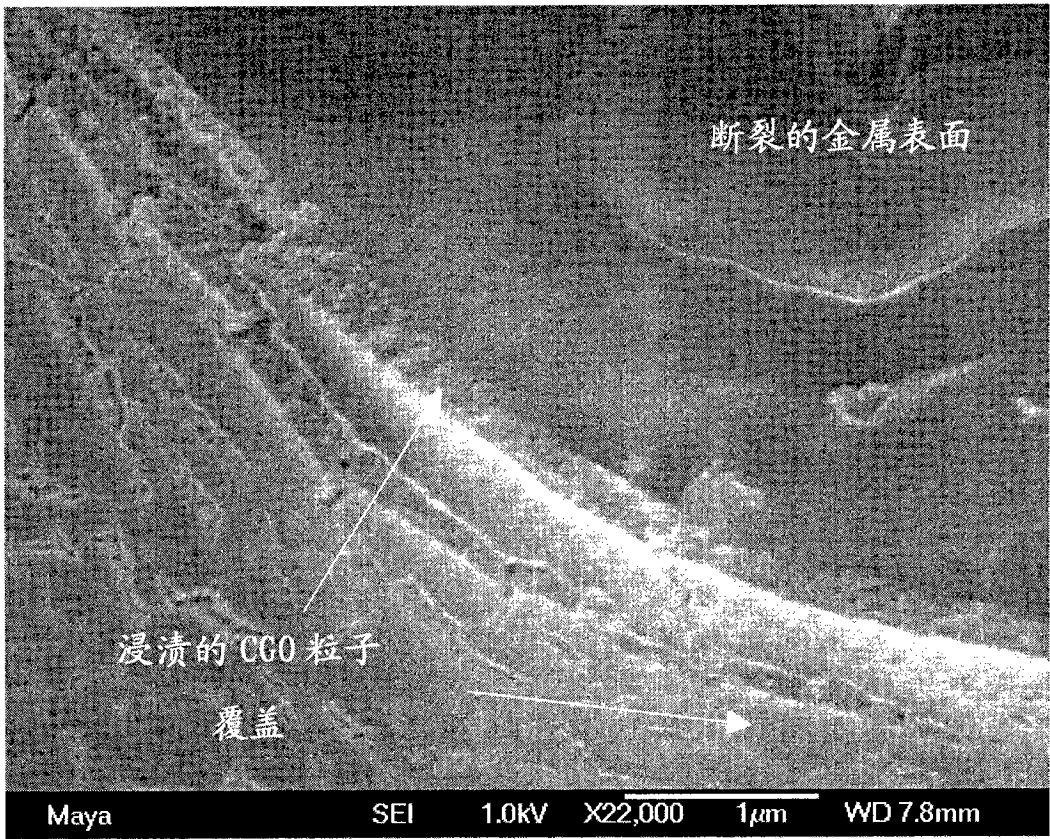


图 2

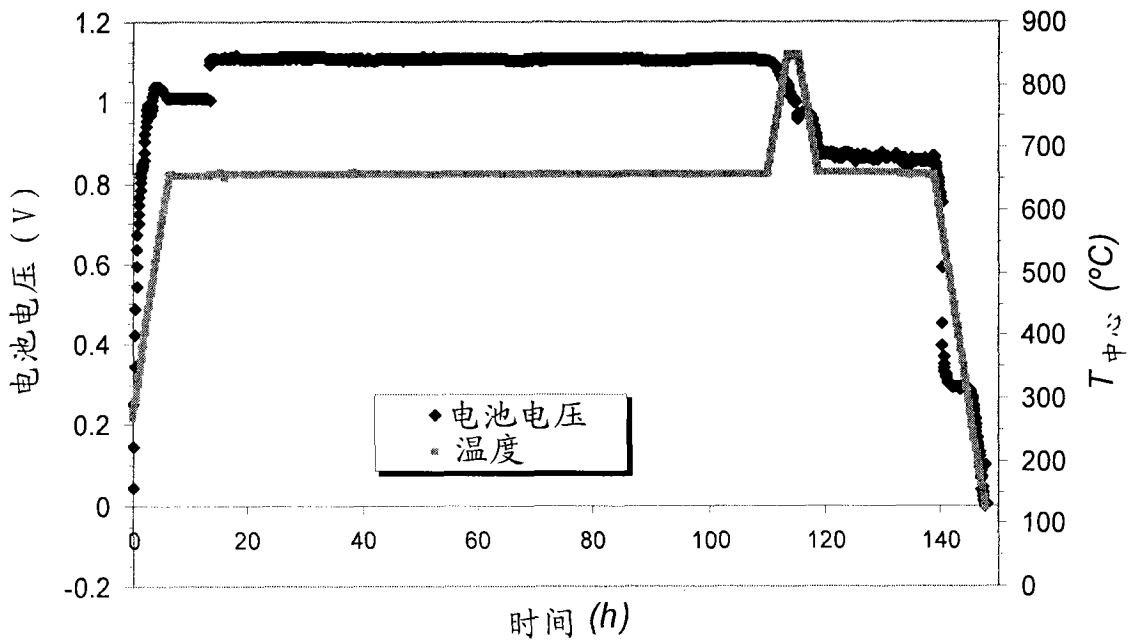


图 3

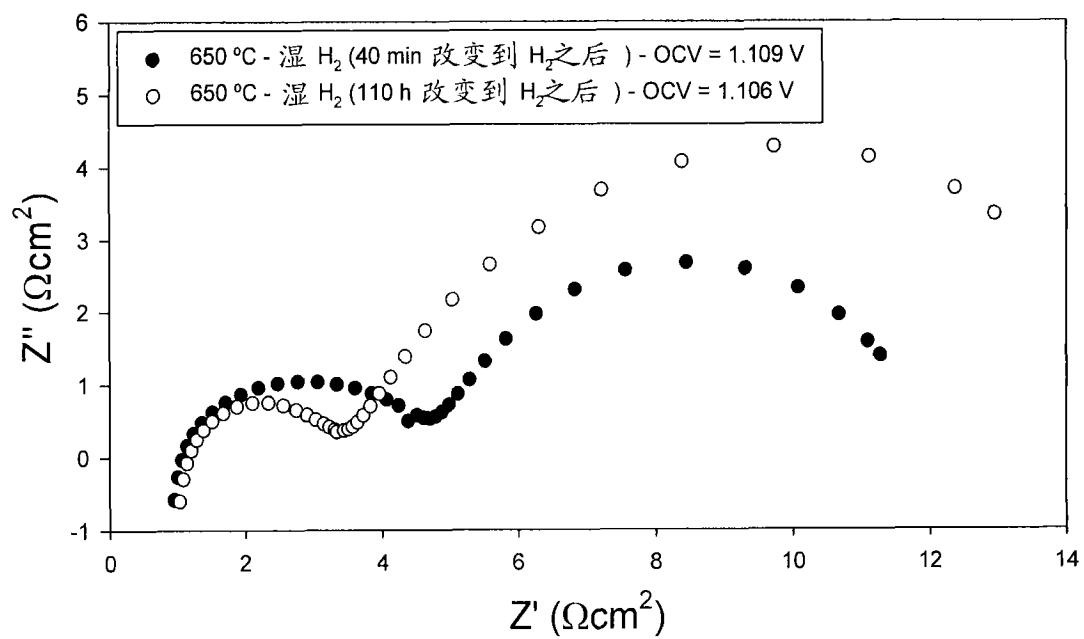


图 4

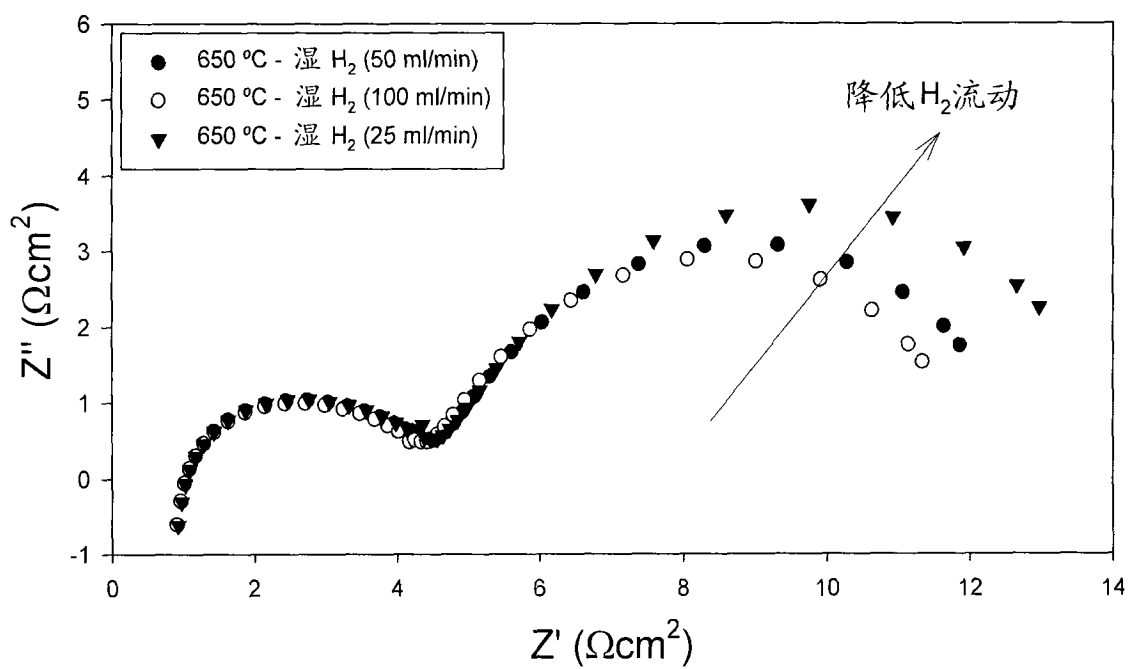


图 5

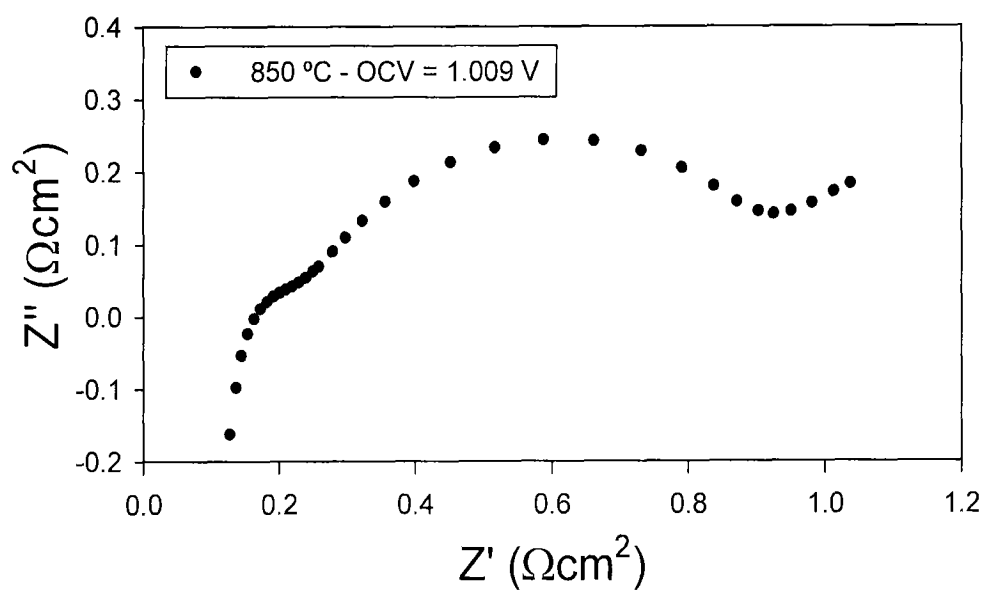


图 6

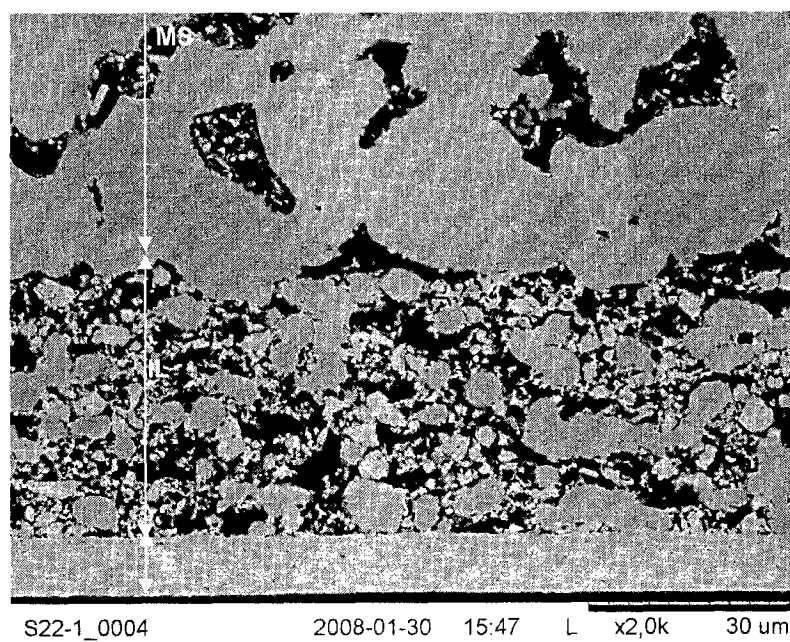


图 7

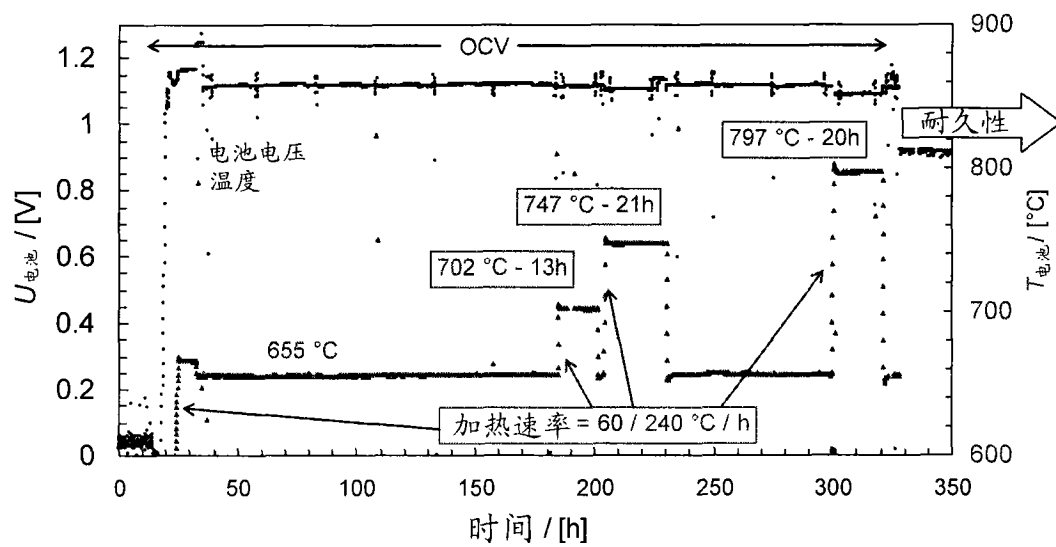


图 8

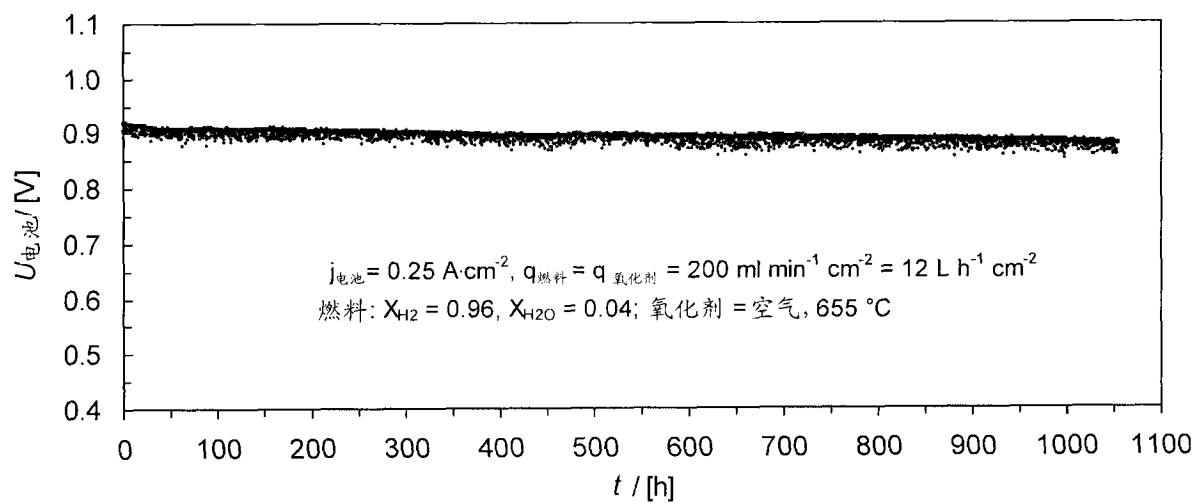


图 9

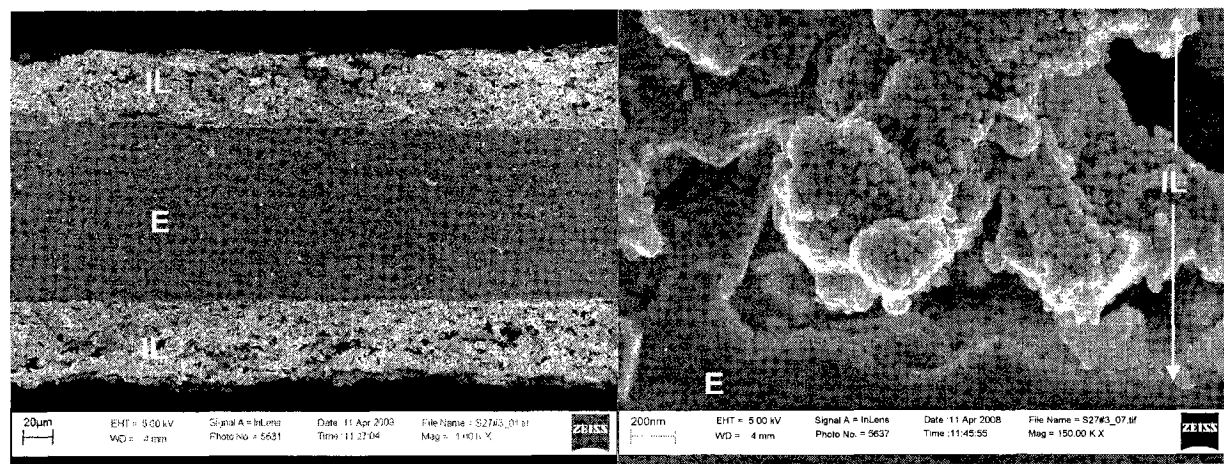


图 10A

图 10B