

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/00

H01M 8/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03133009.6

[43] 公开日 2004年2月25日

[11] 公开号 CN 1477725A

[22] 申请日 2003.6.11 [21] 申请号 03133009.6

[30] 优先权

[32] 2002.6.11 [33] US [31] 10/166909

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 C·韦 K·W·布罗瓦尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

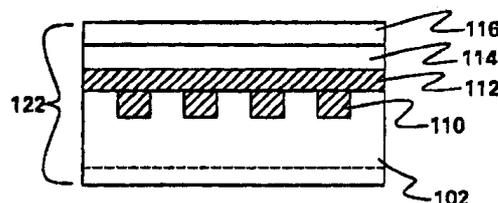
代理人 黄力行

权利要求书4页 说明书5页 附图5页

[54] 发明名称 互联支撑的燃料电池组件预制品和制造方法

[57] 摘要

一种燃料电池组件 100 包括：至少一燃料电池 118，该燃料电池 118 包括至少两个电极 112、116 和一个电解质 114。一互联结构 102 包括至少一个最初由一可更换的耗材 110 界定而成的液体流动通道 104。一种形成燃料电池组件的方法包括下列步骤：提供具有至少一个流体通道的互联结构，将一耗材沉积到流体通道中，将一电极或电极/电解质材料沉积在互联结构和耗材上，处理该燃料电池，去除该耗材。



ISSN 1008-4274

1. 一种燃料电池组件 (100), 包括:
至少一燃料电池 (118), 该燃料电池 (118) 包括至少两个电极 (112、116),
5 以及一介于二者之间的电解质 (114), 和
一互联结构 (102), 它与上述至少其中一个电极 (112、116) 或上述电解质 (114) 形成密切接触, 上述互联结构 (102) 包括至少一个最初由一可更换的耗材 (110) 界定而成的液体流动通道 (104), 其中该互联结构 (102) 为上述电极 (112、116) 和上述电解质 (114) 提供支撑。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电解质 114 的厚度能使上述电解质 (114) 基本上不透气。
3. 如权利要求 2 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电解质 114 的厚度大约达到 $50\ \mu\text{m}$ 。
4. 如权利要求 2 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电
15 解质 114 的厚度范围大约介于 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之间。
5. 如权利要求 2 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电解质 (114) 的厚度范围大约介于 $1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 之间。
6. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电极 (112、116) 的表面积足以支撑电化学反应。
- 20 7. 如权利要求 6 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述各个电极 (112、116) 的表面积大约介于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间。
8. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电极 (112、116) 包括一阳极 (112) 和一阴极 (116)。
9. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电
25 极 112, 116 在大约 80°C 至 1000°C 之间保持稳定。
10. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电极 (112、116) 在大约 300°C 和 1000°C 之间保持稳定。
11. 如权利要求 8 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述阳极 112 是从由下面组成的一组材料中选择的材料制成的, 这些材料包括金属、
30 Ni、Ni 合金、Ag、Cu、贵金属、钴、钨、Ni-YSZ 金属陶瓷、Cu-YSZ 金属

陶瓷、Ni-氧化铈、金属陶瓷、陶瓷或这些材料的组合。

12. 如权利要求 8 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述阴极 (116) 是一导电氧化物。

13. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述燃料
5 料电池 (118) 是从这组材料中选择的: 固体氧化物燃料电池、质子交换隔膜或固体聚合体燃料电池、碳酸盐融烧燃料电池、磷酸燃料电池、碱性燃料电池、正甲醇燃料电池、再生燃料电池、锌气体燃料电池和质子陶瓷燃料电池。

14. 如权利要求 8 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述阴
10 极 (116) 是掺杂的 LaMnO_3 、掺杂锶的 LaMnO_4 (SLM)、掺杂锡的氧化铟 (In_2O_3)、钙钛矿、掺杂锶的 PrMnO_3 、 LaFeO_3 - LaCoO_3 、 RuO_2 -YSZ、镧辉钴矿和这些材料的组合。

15. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电
极 (112、116)、上述电解质 (114) 或上述互联部中至少一个沉积在上述互联
结构 (102) 上。

16. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电
15 解质 (114) 是从下面这些材料组成的一组材料中选择的: ZrO_2 、YSZ、掺杂的氧化铈、 CeO_2 、倍半氧化铋、烧绿石氧化物、掺杂的锆酸盐、钙钛矿氧化物材料以及这些材料的组合。

17. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述电
20 解质 (114) 能够进行离子传导和基本上电绝缘。

18. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述至
少一个液体流动通道 (104) 具有一均匀的横截面。

19. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述至
少一个液体流动通道 (104) 具有一个收缩或一个渐散的横截面中的其中一个。

20. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述至
25 少一个液体流动通道 (104) 是从下列形状组成的一组形状中选择: 管形和矩形、或其它金属形成的几何形状。

21. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述互
联结构 102 提供均匀的电流分布。

30 22. 如权利要求 1 所述的一种燃料电池组件 (100), 其特征在于: 上述互

联结构(102)将许多燃料电池118进行串联。

23. 如权利要求1所述的一种燃料电池组件(100), 其特征在于: 上述互
联结构(102)由下列的其中一种材料制成: 成形的薄金属、不锈钢、辉钴矿、
陶瓷、 LaCrO_3 、 CoCr_2O_4 、铬镍铁合金(600)、铬镍铁合金(601)、哈斯特镍
5 合金X、和哈斯特镍合金-230以及这些材料的组合。

24. 如权利要求1所述的一种燃料电池组件(100), 其特征在于: 上述互
联结构(102)的厚度范围介于0.1mm和大约5mm之间。

25. 如权利要求1所述的一种燃料电池组件(100), 其特征在于: 上述耗
材(110)为上述电极(112、116)或上述电解质(114)提供一临时衬底。

10 26. 如权利要求1所述的一种燃料电池组件(100), 其特征在于: 上述耗
材(110)包括从下列材料组成的一组材料中选择材料: 聚合体、盐、聚合
体泡沫、可溶解材料、聚亚安酯、石蜡、低密度泡沫聚合体。

27. 如权利要求1所述的一种燃料电池组件(100), 其特征在于: 通过热
处理、化学蚀刻、烧蚀或溶解可去除上述耗材(110)。

15 28. 一种互联预制品, 包括:
一互联支撑结构(102);
至少一个设置在上述互联结构(102)中的液体流动通道(104);
以及一设置在上述液体流动通道(104)中且能在其上设有沉积处理用表
面的可去除耗材(110)。

20 29. 如权利要求28所述的互联预制品, 其特征在于: 上述耗材(110)包
括下列材料中的一种: 聚合体、聚合体泡沫、聚亚安酯、盐、石蜡、低密度泡
沫聚合体、和可溶解材料。

30. 如权利要求28所述的互联预制品, 其特征在于: 通过热处理, 化学
蚀刻, 烧蚀或溶解可去除上述耗材(110)。

25 31. 一种燃料电池组件(100), 包括:
至少一个燃料电池(118), 它至少包括两个电极(112、116)和一个介于
二者之间的电解质(114),

以及一互联预制品, 它具有一个与上述电极(112、116)或上述电解质(114)
中的至少一个形成密切接触的互联支撑结构(102), 它还至少包括一个设置在
30 上述互联支撑结构(102)中的液体流动通道(104);

以及一设置在上述液体流动通道（104）中且能在其上设有沉积处理用表面的可去除耗材（110）。

32. 一种形成燃料电池组件的方法，所述方法包括下列步骤：

提供在其内具有至少一个流体通道的互联结构；

5 将一耗材沉积到上述至少一个流体通道中；

将至少其中一个电极和电解质材料沉积在上述互联结构和上述耗材上；和处理上述燃料电池组件以能去除上述耗材。

33. 如权利要求 32 所述的一种形成燃料电池组件的方法，其特征在于：

10 上述沉积至少其中一个电极和电解质材料的步骤包括从下列方法组成的一组方法中选择的一种方法：溅射、溶胶凝胶、纸带分类、喷射气相沉积、膨胀热等离子沉积、电泳沉积、等离子改进的化学气相沉积、CVD、PVD 或这些方法的组合。

34. 如权利要求 32 所述的一种形成燃料电池组件的方法，其特征在于：

处理上述燃料电池的上述步骤包括热处理、冷却处理、化学蚀刻、烧蚀和溶解。

15 35. 一种形成燃料电池组件的方法，所述方法包括下列步骤：

提供在其内具有至少一个流体通道的互联结构；

将一耗材沉积到上述至少一个流体通道中；

将一第一电极材料沉积在上述互联结构和上述耗材上；

将一电解质材料沉积在上述第一电极材料上；

20 将一第二电极材料沉积在上述电介质材料上；

且进行处理以能去除上述耗材。

互联支撑的燃料电池组件预制品和制造方法

5 技术领域

本发明总的来说涉及燃料电池，更具体地说，涉及互联支撑的燃料电池组件，预制品和制造方法。

背景技术

10 诸如固体氧化物燃料电池（SOFC）之类的燃料电池属于电化学设备，这些设备具有许多包括大规模发电、配电和汽车的潜在应用。其中一个重要的挑战是开发成本效益工艺，制造出特别具有较大表面积的电极和电解质材料。

过去，阳极、阴极或电解质支撑的方法用于制造电池。除了阳极外，希望每个部件都比较薄，阴极和电解质通常都由以陶瓷为基础的易碎材料制成。15 必要时，在常用的燃料电池中，为了为电池的制造提供支撑，至少有一个部件必须很厚。

因此，就需要一种改进的支撑方法用于燃料电池的制造。

发明概述

20 一种燃料电池组件，包括至少一燃料电池及一器件，该燃料电池包括至少两个被一电解质分开的电极，该器件通常通过一互联结构将试剂分布在电极上。该互联结构包括至少一个最初可由一可更换的耗材界定而成的流体通道。一种形成燃料电池组件的方法，包括如下步骤：提供具有至少一个流体通道的互联结构，将一耗材沉积到流体通道中，将电极 / 电解质材料沉积在互联结构25 和耗材上，处理该燃料电池以能去除该耗材。

具体实施方式

一种诸如一固体氧化物燃料电池（SOFC）之类的燃料电池属于一种能量转换装置，该装置通过穿过一离子导电层以电化学方式组合一燃料和一氧化剂30 而产生电能。如图 1 所示，一实例性平面燃料电池 10 包括一互联部 12、一对

电极、和被一电解质 18 分开的一阴极 14、一阳极 16。每个燃料电池 10 都是一重复的电池单元 20，它能够以串接、并接或者串并接方式堆栈在一起，形成一燃料电池堆栈系统、或者是一种能够产生一总输出的结构。

5 互联部 12 限定了许多与阴极 14 密切接触的气流通道 24 和许多与电池重复单元 20 的阳极 16 相邻的燃料流体通道 26，反之亦然。工作期间，把燃料流 28 提供给燃料流体通道 26，并把通常为热空气的气流 30 提供给气流通道 24。

如图 2 所示，把诸如天然气之类的燃料流 28 输送到阳极 16，经过氧化反应，将电子释放给外部电路 32。把气流 30 输送到阴极 14，接收来自外部电路 32 的电子，再经过还原反应。电解质 18 在阳极 16 和阴极 14 之间传导离子。
10 电子流产生直流电，而且该过程产生一些废气和热量。

如图 3 所示，一实例性筒形燃料电池 50 包括一内阴极管 52、一外阳极管 54、和一设置在上述二者之间的电解质层 56。一互联部 58 设置在阴极管 54 上，与电解质层 56 形成密切接触。每个筒形燃料电池 50 都是一重复电池单元，它能够以串接、并接或串并方式接捆扎在一起，形成一燃料电池束，或者是一种
15 能够产生一总输出的结构。

工作期间，在内阴极管 52 内提供气流 60，在外阳极管 52 的外表面上提供燃料流 62。热气流 60 和燃料流 62 以与上述相同的方式发生电化学反应。

成堆或成束的单个电池的数量决定了燃料电池系统的电压，而电流强度的额定值很大部分是由电极的表面积确定的。其中一个重要的挑战是开发成本效益过程，制造出其截面积都相对较薄的阳极、阴极和电解质材料，从而降低电
20 阻损耗，而且其表面积很大，从而将制造和组装成本降低到最低。

根据本发明的一个实施例，一种互联支撑的平面燃料电池 100 如图 4—7 所示。

一互联部 102 限定了许多位于互联部 102 本体中的液体流动通道 104。一部分液体流动通道 104 是气流通道 106，一部分液体流动通道 104 是燃料流体通道 108。互联部 102 的主要功能是将一可重复的电池单元的阳极与一相邻电
25 池单元的阴极电连接。此外，互联部 102 应该提供均匀的电流分布，而且应该不透气，在还原和氧化环境下保持稳定，适于传导，可支持温度变化中的电子流动。该互联部 102 由许多具有这些特性的材料制成，这些材料包括（但不局
30 限于这些）：成形的薄金属、不锈钢、辉钴矿、陶瓷、 LaCrO_3 、 CoCr_2O_4 、铬镍

铁合金 600、铬镍铁合金 601、哈斯特镍合金 X、和哈斯特镍合金-230 以及这些材料的组合。该互联部 102 的厚度范围通常大约介于 0.1mm 和 5mm 之间，最好介于 0.25mm 和 0.5mm 之间。

为了支撑电池的构造，该互联部 102 必须提供一用于沉积、涂覆或进行其它处理（下文称之为沉积）的电极或电介质材料的合适表面。因此，至少一部分液体流动通道 104 填满一耗材 110，以能在该互联部 102 上提供一相对均匀的支撑表面，如图 5 所示，该支撑表面适用于沉积。该耗材 110 充满液体流动通道 104，为电极或电介质材料的沉积提供一临时衬底。用作一电池构造的支撑结构的互联部 102 提供了一能够允许在互联部 102 上逐层沉积的低成本、大面积的构造机构。该互联部 102 可设有一具有一均匀横截面或一渐散的横截面、一管形、矩形或金属形成的其它几何形状的液体流动通道 104。

该耗材 110 可由能够提供用于电极或电介质材料沉积的临时衬底的任何材料制成，它在完成沉积过程后经过适当处理而被去除。例如，该耗材 110 可以是聚合体、盐、聚合体泡沫、可溶解材料、聚亚安酯、石蜡、低密度泡沫聚合体等。去除该耗材 110 的过程可包括热处理、化学蚀刻、烧蚀、溶解或任何对应该耗材 110 的合适去除过程。

如图 6 所示，一阳极层 112 通常经过沉积处理或安置一阳极薄层等设置在互联部 102 和耗材 110 衬底上。可以理解，无论是电极材料（阳极或阴极）还是电介质材料或它们的组合开始都要经过沉积处理，或者相反设置在互联部 102 和耗材 110 的衬底预制品上。用作第一层的阳极层 112 的目的仅是举例用。

阳极层 112 的主要用途是为进入燃料电池的燃料电化学反应提供反应地点。此外，阳极材料在燃料还原环境中应该保持稳定，在燃料电池的工作条件下具有合适的电子电导率、表面积和燃料气反应的催化活性，并具有足够的孔隙度以能将气体传输到反应地点。阳极是由许多具有这些特性的材料制成，这些材料包括（但不局限于这些）：金属、镍（Ni）、Ni 合金、银（Ag）、铜（Cu）、贵金属、金、铂、钯、铑和铱、钴、钇、镍氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）金属陶瓷、Cu-YSZ 金属陶瓷、Ni-氧化铈、金属陶瓷或这些材料的组合。

如图 6 所示，电介质层 114 通常经过沉积处理设置在阳极层 112 上。电介质层 114 的主要用途是在阳极层 114 和阴极层之间传导离子。电介质层 114 把在一电极处产生的离子传导给另一个电极，以平衡电子流的电荷，构成燃料电

池 100 中的电路。另外，电介质 114 在燃料电池 100 中将燃料与氧化剂隔离。因此，电介质 114 在还原和氧化环境下必须稳定，能够密封反应气体，并在工作条件下进行适当地传导。通常，电介质层 114 基本上是电绝缘的。电介质层 114 是由许多具有这些特性的材料制成，这些材料包括（但不局限于这些）：

- 5 ZrO_2 、YSZ、掺杂的氧化铈、 CeO_2 、倍半氧化铋、烧绿石氧化物、掺杂的锆酸盐、钙钛矿氧化物材料和这些材料的组合。

电介质层 114 的厚度通常要使该电介质基本上不透气。电介质层 114 的厚度通常小于 $50\ \mu\text{m}$ ，最好其范围大约介于 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之间，最佳范围大约介于 $1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 之间。

- 10 如图 6 所示，阴极层 116 设置在电介质 114 上，构成可重复的电池单元 118。阴极层 116 的主要用途是提供氧化剂的电化学还原反应的反应地点。因此，阴极层 116 在氧化环境中必须保持稳定，在燃料电池的工作条件下具有合适的电子电导率、表面积和用于氧化剂气体反应的催化活性，并具有足够的孔隙度以能将气体传输到反应地点。阴极层 116 可由许多具有这些特性的材料制成，这
- 15 些材料包括（但不局限于这些）：导电的氧化物、钙钛矿、掺杂的 $LaMnO_3$ 、掺杂铈的 $LaMnO_4$ (SLM)、掺杂锡的氧化铟 (In_2O_3)、掺杂铈的 $PrMnO_3$ 、 $LaFeO_3$ — $LaCoO_3$ 、 RuO_2 —YSZ、镧辉钴矿和这些材料的组合。

- 电极 112、116 的表面积通常足以支持电化学反应，例如，其范围大约介于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间。电极 112 和 114 通常在大约 80°C 至 1000°C 之间保
- 20 持热稳定，最好大约介于 300°C 和 1000°C 之间。

如图 7 所示，燃料电池 100 经过处理从液体流动通道 104 中去除耗材 110，液体流动通道 104 被打开。

- 燃料电池 100 可以是需要流动通道的任何类型的燃料电池，它包括但不限于这些：固体氧化物燃料电池、质子交换隔膜或固体聚合体燃料电池、碳酸
- 25 盐融烧燃料电池、磷酸燃料电池、碱性燃料电池、正甲醇燃料电池、再生燃料电池、锌气体燃料电池或质子陶瓷燃料电池。

图 8 的路程图表示制作诸如平面燃料电池 100 之类的互联支撑的燃料电池实例性过程。

- 首先，为沉积处理对互联部进行定位 (S1)，例如，该互联部可由如不锈
- 30 钢等材料的压印金属薄板制成。然后，在互联部的液体流动通道中沉积处理一

5 耗材，提供一电极和用于电极逐层沉积用的衬底（S2）。该耗材（例如为一泡沫）经过喷射、浇注或其它应用，以能填满液体流动通道。可采取一些必要的中间步骤，以防止耗材影响后面电极或电介质材料的沉积处理。一个中间步骤的实例是在互联部上设置一基本上平坦的薄层。然后通过互联支撑部任一侧上的液体流动通道开口而引入该耗材，填充通道，直到泡沫完全填满通道和接触顶部薄层为止。然后从互联部去除该薄层，下一层的沉积才能够完成。中间步骤的另一个实例是将耗材插入液体流动通道中直到这些通道完全被填满或稍微溢出为止。然后从互联部清除任何耗材的残渣或过剩物，从而平坦衬底和提供一清洁扁平的沉积处理用的表面。

10 接着，在阳极材料情况下，把其中一种电极材料沉积在互联一耗材衬底上（S3）。然后，把电介质材料沉积在阳极材料上（S4）。再者，把阴极材料沉积在电介质材料上（S5）。最后，对互联支撑的燃料电池进行处理，去除耗材（S6）。

15 可利用许多过程沉积电极或电介质材料，否则就设置在衬底上，这些过程包括但不限于：溅射，溶胶凝胶，纸带分类（tape calendaring），喷射气相沉积，膨胀热等离子沉积（在共同待审，通常指定的申请，摘要编号为 120505，名称为“制造燃料电池的方法和用该方法制成的燃料电池产品”中作更详细的讨论，该申请在此作参考引用），电泳沉积，等离子改进的化学气相沉积、CVD、PVD 等。

20 虽然本发明已作解释和描述，但是不能认为它受到图示细节的限制，因为无论如何在不脱离本发明精神实质的情况下可对其作出各种变化和替换。同样，对于本领域的技术人员来说通过使用常规的实验就能够对在此公开的本发明作出进一步修改和等效替换，所有这些修改和等效替换都被认为是落在后面权利要求所限定的本发明精神和保护范围中。

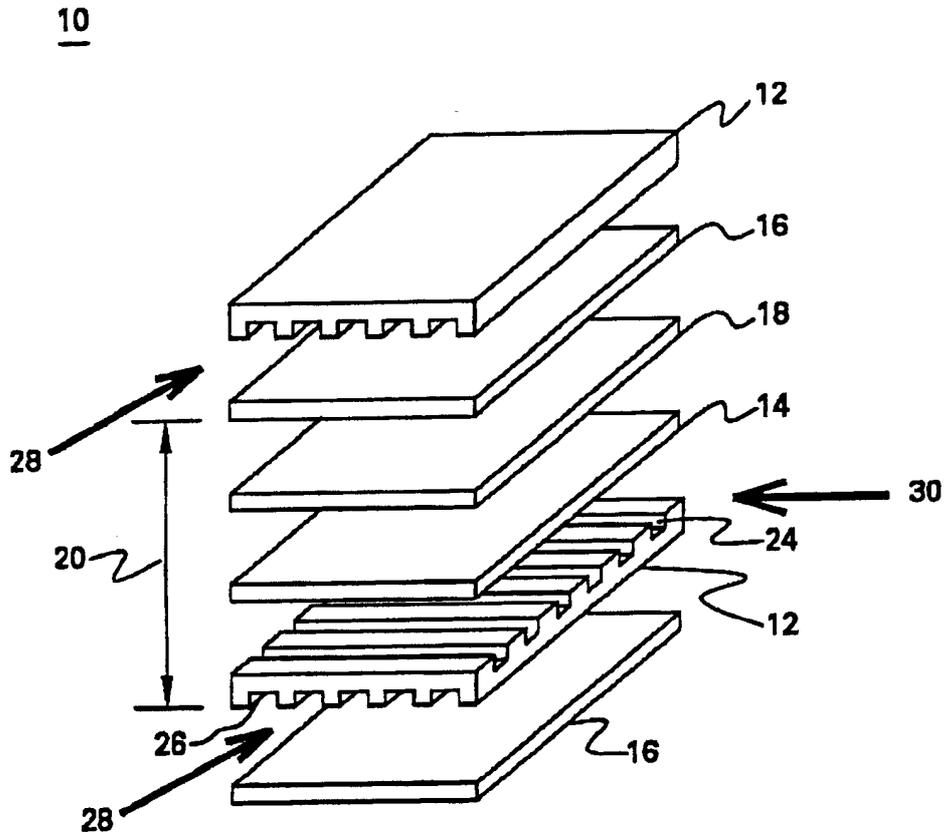


图 1

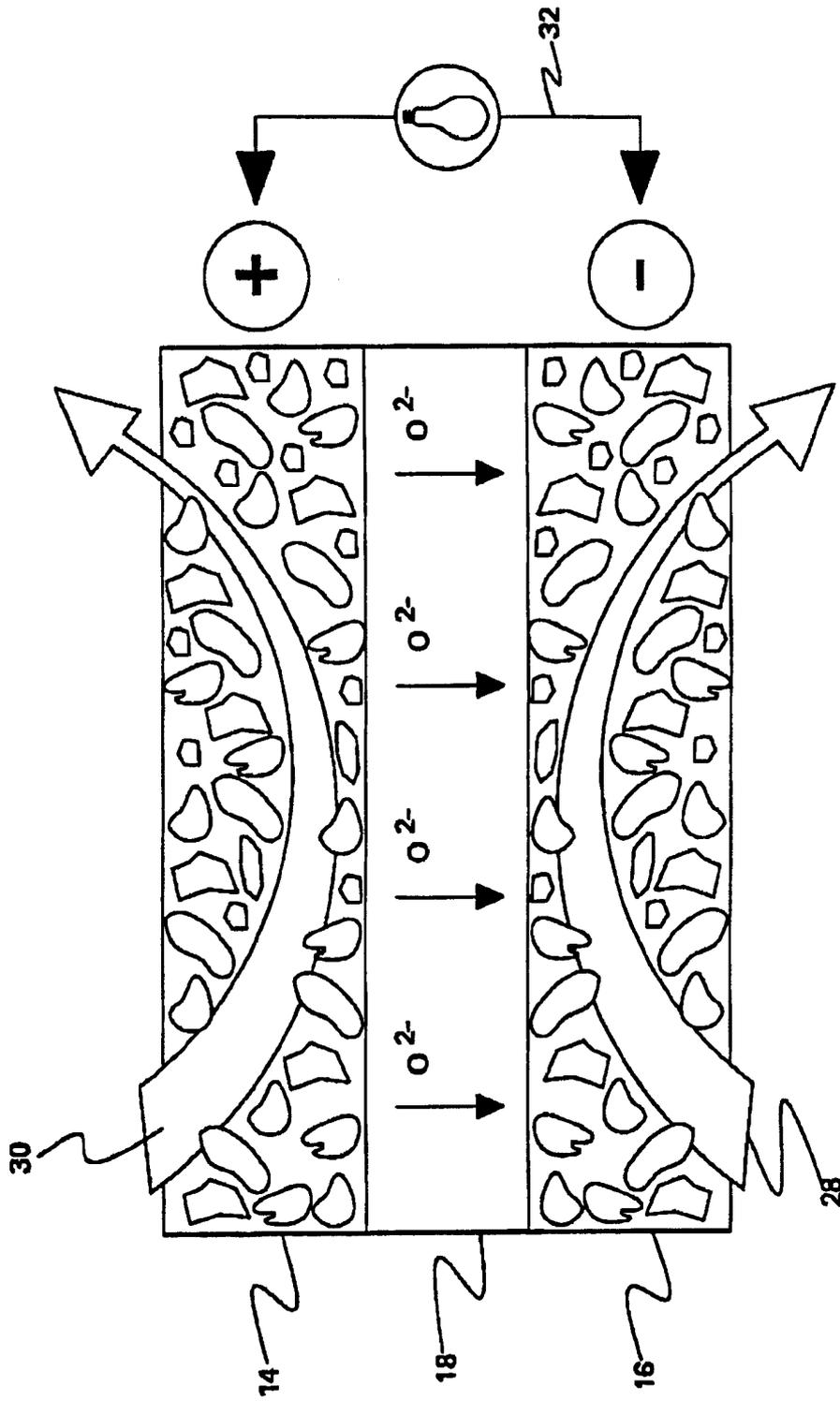
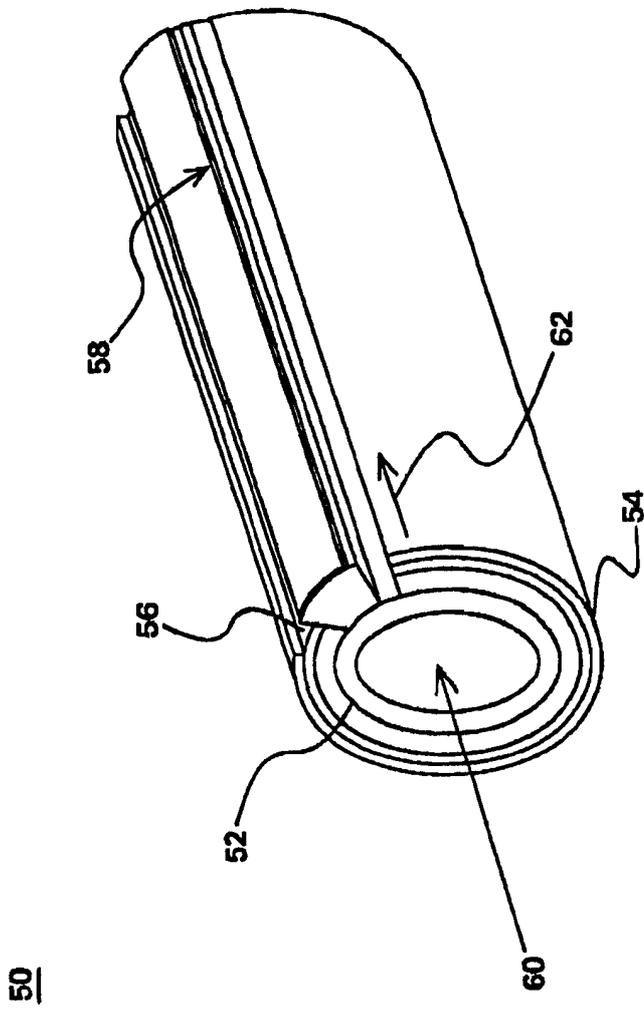
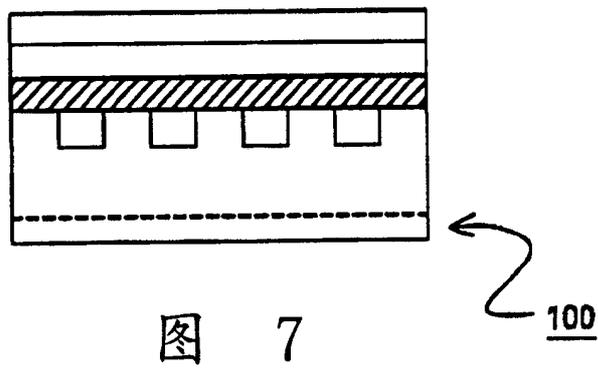
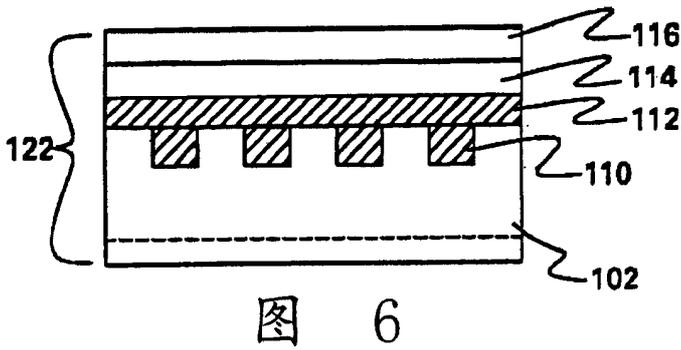
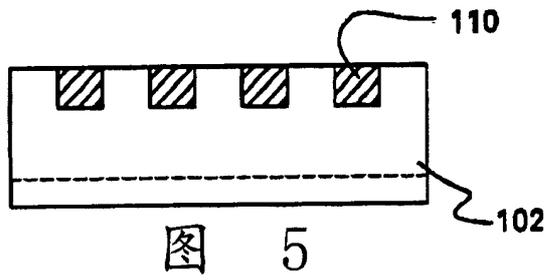
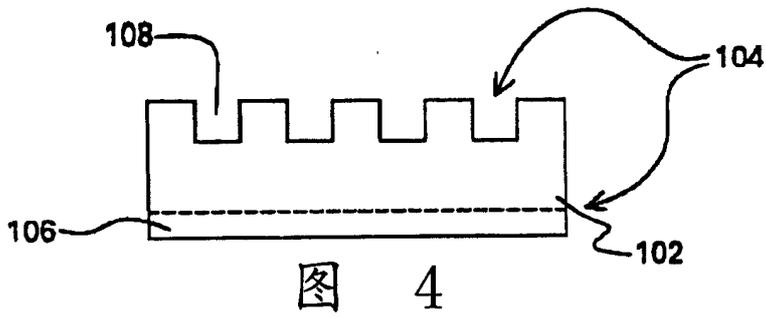


图 2



3





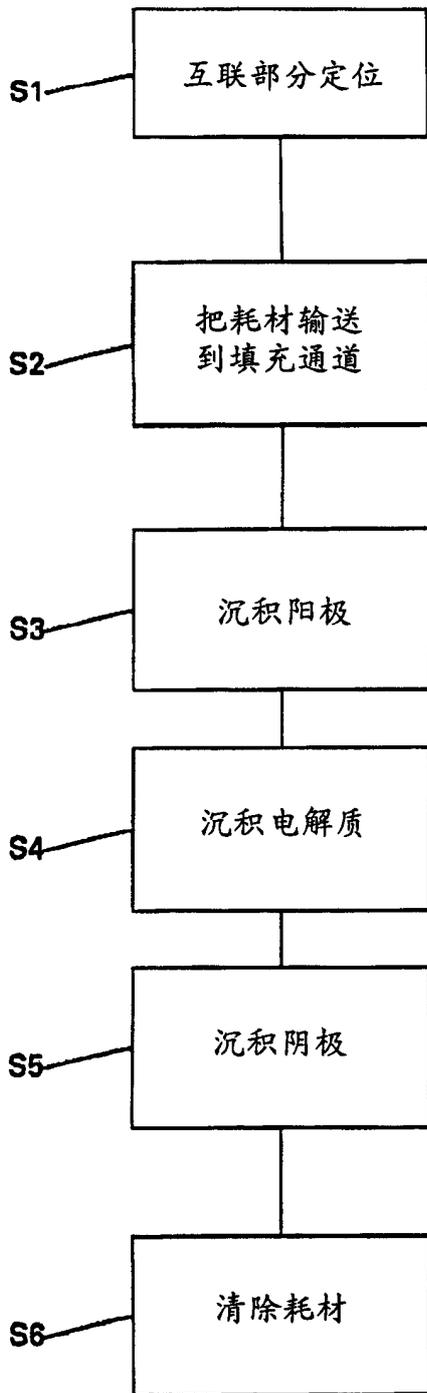


图 8