[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 2/14 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02108081.X

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1248330C

[22] 申请日 2002.3.27 [21] 申请号 02108081.X

[30] 优先权

[32] 2001.3.28 [33] EP [31] 01810312.7

[71] 专利权人 苏舍赫克希斯公司

地址 瑞士温特图尔

[72] 发明人 A·F·-J·凯泽 K·霍尼格尔 E·巴塔维

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏 娟 赵 辛

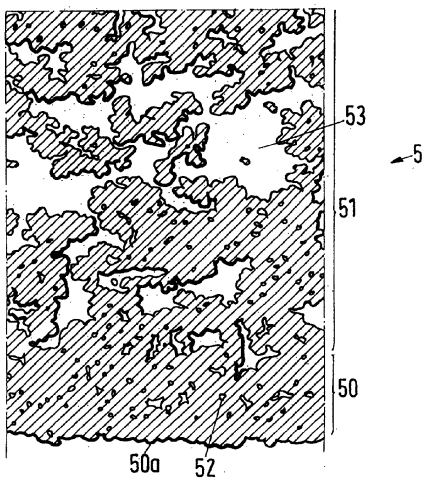
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于薄气密层的多孔透气膜基及其制造方法和电化学活性元件

[57] 摘要

本发明提供一种用于薄气密层(89)的多孔透气膜基(5；5a，5b)，它具有一个光滑平面(50a)，该光滑平面适用于通过丝网印刷法或涂覆法来涂覆气密层或包括气密层的多层系统，其特征在于，光滑表面是由一个致密的边缘区(50)形成的，边缘区和多孔透气膜基的与边缘区相邻的载体结构(51)由含可烧结微粒的均匀混合物制成，载体结构的孔隙度按照体积百分比大于30%，边缘区的孔尺寸小于10微米。 本发明还提供一种电化学活性元件，它具有上述多孔透气膜基和包括一个阳极层、一个气密固态电解质层和一个阴极层的多层系统，其中每个电极层即阳极层或阴极层是由多孔透气膜基的边缘区形成的或者被涂在多孔透气膜基的边缘区上。本发明还提供了一种制造本发明的多孔透气膜基的方法。



1、用于薄气密层（89）的多孔透气膜基（5；5a，5b），它具有一个光滑平面（50a），该光滑平面适用于通过丝网印刷法或涂覆法来涂覆气密层或包括气密层的多层系统，其特征在于，该光滑表面是由一个致密的边缘区（50）形成的；该边缘区和该多孔透气膜基的与该边缘区相邻的载体结构（51）由含可烧结微粒的均匀混合物制成，该载体结构的孔隙度按照体积百分比大于30%，该边缘区的孔尺寸小于10微米。

2、如权利要求1所述的多孔透气膜基，其特征在于，该多孔透气膜基被用作高温燃料电池（8）的功能元件，该载体结构的孔隙度大于40%，该边缘区的孔尺寸小于3微米。

3、如权利要求1或2所述的多孔透气膜基，其特征在于，该边缘区（50）的孔隙度按照体积百分比小于30%，该边缘区的厚度小于100微米。

4、如权利要求3所述的多孔透气膜基，其特征在于，该边缘区（50）的孔隙度按照体积百分比小于10%，该边缘区的厚度小于30微米。

5、如权利要求1或2所述的多孔透气膜基，其特征在于，该多孔透气膜基由一个包括该边缘区（50）的第一层（5'）和至少一个第二多孔层（5"）组成，所述第一层和所述第二多孔层被烧结成一个粘着结构并且所述第二多孔层的孔隙度大于所述第一层。

6、如权利要求1或2所述的多孔透气膜基，其特征在于，该多孔透气膜基成板状（5）或者被制成管子（81，82）的形状，所述边缘区形成所述管子（81，82）的外表面。

7、一种电化学活性元件（81，82；91，92），它具有一个多孔透气膜基（5a，5b）和一个包括一个阳极层（55a，50b）、一个气密固态电解质层（89）和一个阴极层（50a，55b）的多层系统，所述多孔透气膜基具有一个光滑平面（50a），该光滑平面适用于通过丝网印刷法或涂覆法来涂覆气密层或包括气密层的多层系统，其特征在于，该光滑表面是由一个致密的边缘区（50）形成的；该边缘区和该多孔透气膜基的与该边缘区相邻的载体结构（51）由含可烧结微粒的均匀混合物制成，该载体结构的孔隙度按照体积百分比大于30%，该边缘区的孔尺寸小于10微米，每个电极层

也就是该阳极层（50b）或该阴极层（50a）是由所述多孔透气膜基（5b，5a）的该边缘区（50）形成的或者被涂在所述多孔透气膜基（5b，5a）的该边缘区（50）上。

8、如权利要求 7 所述的电化学活性元件，其特征在于，该电化学活性元件是高温燃料电池（8）或氧气发生器（9）。

9、如权利要求 7 所述的电化学活性元件，其特征在于，被涂覆在所述边缘区（50）上的该电极层由与该多孔透气膜基相同的混合物构成。

10、制造如权利要求 1 至 4 之一所述的多孔透气膜基（5，5a，5b）的方法，其特征在于，由粉末混合物（11）和液体（12，L）制备出至少一种浆液（10）；所述浆液被浇到一个能吸收该液体的模具（2，3，4）上并凝固形成一个厚度均匀的层（5，5’），按这种方式产生的中间产物被烘干并从模具中被取出并最后进行烧结，该粉末混合物含有可烧结的微粒和作为成孔材料的有机成分以及在烧结期间变为蒸发态的粘合剂，由水构成的液体与至少一种添加剂一起形成用于该粉末混合物的悬浮介质。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，通过另一种浆液把另一层（5”）涂覆到所述凝固形成的层（5’）上。

12、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述吸收性模具（3，4）由多孔材料（30）构成，或者所述吸收性模具（2）由一个包括带有被嵌入的微滤膜（20）的抽吸机构（21，22，23，24）的装置构成。

13、如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述吸收性模具（3，4）由石膏构成。

14、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，纤维素纤维（60）、石墨片、合成树脂球或所有这三种物质或其中两种物质的混合物被用作所述成孔材料。

15、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，纤维素纤维或者纤维素纤维和合成树脂球的混合物被用作所述成孔材料。

16、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，在所述浆液（10）的注入期间内，驱动所述模具（3）振动。

用于薄气密层的多孔透气膜基及其制造方法和电化学活性元件

技术领域

本发明涉及用于薄气密层的多孔透气膜基，该多孔透气膜基尤其被设置用作高温燃料电池的功能元件。本发明的目标还在于用于燃料电池的电化学活性元件和该多孔透气膜基的制造方法。

背景技术

用于产生电流的电极反应是在高温燃料电池的电化学活性隔板上完成的：即在阳极上的还原反应，其中由第一气流的氢和一氧化碳产生了水或二氧化碳；在阴极上的氧化反应，其中当接受来自金属导体的电子时，由第二气流的分子氧形成离子氧 O^{2-}。氧离子穿过气密隔离两个电极的且可在 700℃以上的温度下传导氧离子的固态电解质。当进一步释放电子给一个被连接至一个邻近的电化学活性隔板或电池接线端的金属导体时，发生与氧离子的还原阳极反应。电化学活性隔板是一个多层系统，在该系统的加工中，每层可被用作邻近层的载体，这个邻近层可通过薄膜成形技术如热喷涂法或用丝网印刷法来制造。

从 EP-A-0788175（=P.6725）中知道了其固态电解质被制成成薄层形式的多层膜的一部分的高温燃料电池。通过 VPS 方法（真空等离子喷涂法），可将这种 10 微米-20 微米厚的薄膜电解质涂到多孔载体结构上。必须可渗透反应物的载体结构由一个具有大孔的基层和一个具有细孔的顶层组成。它形成电化学活性元件其它层的膜基。顶层可由浆液制成并通过薄带浇注法被轧成薄膜，随后将其涂到基层上并通过烧结与之连接。

在一个优选方式中，除了作为载体的机械功能外，载体结构也具有作为电极的电化学功能和作为良导体的电气功能。通过丝网印刷法并使用浆液，可将阴极层材料涂到固态电解质层上。随后，通过烧结而进一步将该材料转换成一功能层。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于上述目的的薄气密层的多孔透气膜基，这样的膜基尤其可被用作高温燃料电池电极层的载体。

为此，本发明提供一种用于薄气密层的多孔透气膜基，它具有一个光滑平面，该光滑平面适用于通过丝网印刷法或涂覆法来涂覆气密层或包括气密层的多层系统，其特征在于，该光滑表面是由一个致密的边缘区形成的；该边缘区和该多孔透气膜基的与该边缘区相邻的载体结构由含可烧结微粒的均匀混合物制成，该载体结构的孔隙度按照体积百分比大于 30%，该边缘区的孔尺寸小于 10 微米。

本发明的多孔透气膜基可以被用作高温燃料电池的功能元件，并且载体结构的孔隙度大于 40%，该边缘区的孔尺寸小于 3 微米。此外，本发明的多孔透气膜基的边缘区的孔隙度按照体积百分比小于 30%，该边缘区的厚度小于 100 微米。在这里，该边缘区的孔隙度最好按照体积百分比小于 10%，该边缘区的厚度小于 30 微米。本发明的多孔透气膜基最好由一个包括该边缘区的第一层和至少一个第二多孔层组成，所述第一层和所述第二多孔层被烧结成一个粘着结构并且所述第二多孔层的孔隙度大于所述第一层。此外，本发明的多孔透气膜基可以成板状或者被制成管子的形状，所述边缘区形成所述管子的外表面。

本发明还提供一种电化学活性元件，它具有根据本发明的多孔透气膜基和一个包括一个阳极层、一个气密固态电解质层和一个阴极层的多层系统，在这里，每个电极层也就是该阳极层或该阴极层是由所述多孔透气膜基的该边缘区形成的或者被涂在所述多孔透气膜基的该边缘区上。

本发明的电化学活性元件可以是高温燃料电池或氧气发生器。在这里，被涂覆在所述边缘区上的该电极层最好由与该多孔透气膜基相同的混合物构成。

另外，本发明提供一种制造本发明的多孔透气膜基的方法，其特征在于，由粉末混合物和液体制备出至少一种浆液，所述浆液被浇到一个可吸收该液体的模具上并凝固形成一个厚度均匀的层，按这种方式产生的中间产物被烘干并从该模具中被取出并最后进行烧结，该粉末混合物含有可烧结的微粒和作为成孔材料的有机成分以

及在烧结期间变为蒸发态的粘合剂，由水构成的液体与至少一种添加剂一起形成用于该粉末混合物的悬浮介质。

在本发明的方法中，可以通过另一种浆液把另一层涂覆到凝固形成的所述层上。吸收性模具最好由多孔材料构成，或者吸收性模具由一个包括带有被嵌入的微滤膜的抽吸机构的装置构成。在这里，所述吸收性模具优选由石膏构成。另外，纤维素纤维、石墨片、合成树脂球或所有这三种物质或其中两种物质的混合物被用作所述成孔材料。在这里，纤维素纤维或者纤维素纤维和合成树脂球的混合物被优选用作所述成孔材料。在所述浆液的注入期间内，最好驱动所述模具振动。

附图说明

以下参见图来说明本发明，其中：

图 1 表示一种浆液制备方法，制造该浆液是用于制造示意图所示的膜基；

图 2 表示用于本发明方法的第一模具；

图 3、4 表示第二和第三模具；

图 5 是本发明方法产品的横截面图，这是根据通过光栅电子显微镜法所拍摄的照片而绘制的；

图 6 表示本发明方法所用浆液所含的纤维的空间分布状态；

图 7 是包括两层的浇注板的横截面示意图；

图 8 是包括两个同心管的燃料电池的横截面图；

图 9 是其结构大致与图 8 的燃料电池相同的氧气发生器的纵截面图。

具体实施方式

为了制造本发明的膜基，由包含可烧结颗粒的粉末混合物 11 和液体 12 制成浆液 10，见图 1。除了可烧结颗粒外，粉末混合物 11 包含有机成分，作为成孔材料和粘合剂地加入有机成分并且它们在烧结期间内变成蒸气形态，这些有机成分在烧结过程中基本上没有剩余地从产物中蒸发掉。有利地主要由水组成的液体 12 与至少一种添加剂一起形成了用于粉末混合物 11 微粒的悬浮介质 L。浆液 10 有

利地在一个球磨机 1 中被均匀化。用于浆液的独立成分 11a 或 12a 可能因碾磨而遇到质量损耗。只在碾磨工序快结束时把这些成分（成固态 A 或液态 B）增加到混合物中。如此从制备浆液 10 中量出以下工序所需的数量，其中使用例如可以是注射器的容器 13 使固体微粒悬浮在液体 L 中。

图 2 示出了制造本发明的膜基的进一步工序。浆液 10 从容器 13 中被浇或喷到一个可以吸收液体 L 的模具 2 上，浆液在那里凝固成一均匀厚层。在所示例子中，模具 2 由一微滤膜 20、一个载体结构 21 如一张滤网、一个壁 22 和一个框架 23 构成，该框架可由如塑料制成。在载体结构 21 中，可通过抽吸接头 24 产生真空，液体 L 在真空作用下被部分从浆液 10 中抽出。绷紧的聚四氟乙烯如可被用作微滤膜 20。

当把浆液浇到由微过滤薄膜 20 和框架 23 构成的槽中时，形成了一个因抽取液体 L 而凝固的层。这样制造的中间产品被烘干并从模具中被取出并最终烧结。该产品适用作薄气密层的多孔透气基层结构。与微滤膜 20 分开的表面被制成是光滑的；它适用于气密层或包含气密层的多层系统的用途。气密层材料可通过丝网印刷法或其它浇注法被涂上去。光滑表面由致密的边缘区形成。边缘区及其邻近的载体结构由一种均匀的混合物组成。载体结构的孔尺寸是中等孔径，它实质上大于边缘区的孔尺寸。载体结构的孔隙度按体积百分比地大于 30%并最好大于 40%。边缘区的孔尺寸小于 10 微米并最好小于 3 微米。

也可用简单方法制造本发明的膜基，也就是用由带凹槽 31 的石膏板 30 制成的模具 3，见图 3。代替石膏地，也可以使用其它吸收材料如多孔塑料，由此可制成一个其凹槽 31 具有足够光滑的表面的模具。为了使浆液 10 均匀铺展到凹槽 31 中并为了促进边缘区的形成，模具 3 可被连接至一个如通过超声振动 36 而作用于模具 3 的振动器 35 上。

也可用一个石膏管 40 制成一个圆柱形膜基，该石膏管可被放到一个可旋转的支架 45 上，见图 4。浆液 10 被均匀（箭头 10'）注射或喷涂到管腔内表面 41 上。由于旋转 46 产生了离心力，浆液得到均匀分布，从而产生了具有相同壁厚的管子。

图 5 示出了用图 3 的石膏模具 3 而根据本发明制成的产品 5 的截面图。这张图是根据通过光栅电子显微术获得的照片绘制而成的。光滑表面 50a 由一个边缘区 50 形成，该边缘区具有局部闭合的小孔 52。邻近边缘区 50 的载体结构 51 实质上是更加疏松多孔的。载体结构 51 的孔 53 形成连通孔道。边缘区 50 的孔隙度按体积百分比地小于 30%并最好小于 10%。边缘区 50 的厚度小于 100 微米并最好小于 30 微米。

通过在烧结期间转变为蒸发态的成孔材料形成了载体结构 51 的大孔 53。图 6 示出了一个纤维状成孔材料 60 的空间分布 6，本发明方法所用的浆液 10 包含这种材料。吸收剂底层 30 从浆液 10 中吸收液体 L。在重力支撑作用下，浆液 10 中的细微颗粒随液体 L 被送到底层 30 的表面上，在这里，形成一个致密边缘区 50，由虚线 50'表示该边缘区的内边界。纤维状成孔材料 60 具有低于粉末混合物 11 的可烧结微粒的密度。由于作用在成孔材料 60 上的浮力，边缘区又通过振动（见图 3）扩大了。

图 7 示出了包括两个层 5'、5"的浇注板的截面示意图。另一层 5"和纤维状成孔材料 60 一起随第二浆液被涂到第一层 5'上，除了纤维桩状成孔材料以外，也可将球形成孔材料 61 增加到第二浆液中。所获得的第二层 5"的孔隙度大于第一层。在烧结期间，层结合成粘着结构。

图 8 显示了包括两个成同轴管 81 和 82 形式的电化学活性元件的燃料电池 8 的截面图。含还原反应物的第一气流 87 被导入两管 81、82 之间的环形间隙 80 中。含分子氧并由两支流 88a 和 88b 形成的第二气流被分别引导至管子 81 的内表面或管子 82 的外表面。金属导体 84、85 和 86 分别用作管 82。金属导体 84、85 和 86 用作集流器。

管 81 和 82 是电化学活性元件，它们分别具有根据本发明的膜基 5a 或 5b。这种元件形成一个包括一个阳极层、一个气密固态电解质层和一个阴极层的多层系统。不是阳极就是阴极的电极层被分别涂到膜基 5a 或 5b 的边缘区 50 上；或者边缘区 50 本身具有电极层的功能。在附加电极层被涂到边缘区 50 上的情况下，则如果膜基 5a 或 5b 基本上由与电极层一样的混合物制成，则这是有利的。在内管 81 中，作为阴极地形成本发明的膜基 5a，在该阴极上涂覆固态电解

质层 89，并在该电解质层上形成阳极层 55a。在外管 82 内，作为阳极地形成本发明的膜基 5b，在该阳极上涂覆固态电解质层 89′并在其上形成阴极层 55b。箭头 Ja 和 Jb 表示在燃料电池 8 中产生的电流的方向。

在上述 EP-A-0 788 175 中揭示了具有平面单元的高温燃料电池。在根据图 2、3 而使用模具的情况下，这些单元的电化学活性元件同样也可用本发明的膜基制成。

图 9 示出了具有与图 8 的燃料电池完全相同的设计的且也在高温下工作的氧气发生器 9 的纵截面。氧气发生器 9 包括两个电化学活性元件 91、92 和环形间隙 90、93 和 95，对应于图 8 的集流器 84、85 和 86 的集流器（未示出）设置在所述间隙中。热空气 97 通过中央管 94 流入内环形间隙 93 并从那里进一步被引入外环形间隙 95。在环形间隙 90 和环形间隙 93、95 之间施加电压（用正负端子表示）。使氧离子经过两个元件 91、92 的固态电解质层并在环形间隙 90 中被放出并作为分子氧被释放。因此，可以由在环形间隙 90 中的空气 97 获取纯氧 O_2（箭头 99）。

除了燃料电池和氧气发生器外，本发明的膜基也可用作高温电解设备的功能元件，其中由水蒸气电解产生氢和氧。

图 5 所示的并被认为是一个例子的结构是用其成分适于制造阳极膜基的浆液制成的，通过下面的公式来描述这种浆液：

- 175 克氧化镍 NiO，其微粒具有 3 微米的平均直径 d_{50}（按重量百分比，微粒的 50%具有小于 d_{50} 的直径）。
- 75 克氧化锆 ZrO_2，用钇 Y（YSZ）稳定；d_{50} 约 0.6 微米。
- 20 克水；
- 3 克在已知的陶器加工方法中已用的（Prochem AG 公司的商标名为“Dispex A40”的多碳酸）的分散剂。
- 50 克粘合剂（多乙烯乙酸酯“Vinapas®” EZ W 36）。
- 10 克成纤维素（来自交易，纤维长度 20 微米-150 微米）形式的成孔材料。

准备浆液：在一个球磨机中，用氧化锆磨球磨碎并分散水、分散剂、NiO 和 YSZ 粉（磨球直径 20 毫米，其与磨粉材料的重量比为 2:1）达 16 个小时。随后，添加纤维素纤维并进一步分散 2 个小时。

最后，添加粘合剂并均匀化 2 个小时。

当被用作阳极时，氧化镍被还原成镍。在这个过程中，孔隙度增大。

当制造阴极层时，混合物被用作包括钙钛矿（例如 $La_xSr_{1-x}MnO_3$）和 YSZ（按重量百分比，每个约 50%）的可烧结微粒。

除了纤维素纤维以外，石墨片、合成树脂球或所有这三种物质或其中两种物质的混合物可被用作成孔材料。但是，最好使用纤维素纤维和/或纤维素纤维和合成树脂球的混合物。

在一个所谓的 ASE 电池（支持阳极的电解质电池）中，载体结构位于还原燃气（H2、CO）的旁边，如在阳极侧。在 ASE 电池的制造中，通过涂覆方法，按阳极、电解质和阴极的顺序把功能层涂到本发明的膜基上。此多层板具有在燃料电池产生电流时暴露在含分子氧的环境中的外周面。含大量镍的多孔膜基材料具有这样的性能，即它根据环境并在燃料电池的工作温度下处于氧化或还原状态。因此，多层板的外周面必须涂有一个抑制或阻止分子氧从周围环境进到膜基中的阻挡层。否则的话，其膜基在工作期间内处于还原状态的 ASE 电池在外周边缘区中因局部氧化而转变，从而出现了有害裂缝。通过本发明的方法，在其外周面上有利地赋予用图 3 所示模具制成的膜基一个致密区。这个遍及膜基的整个高度范围的区域具有以下优点，即它是阻挡分子氧传送的阻挡层。依然存在的孔也可以通过其它方法来密封。

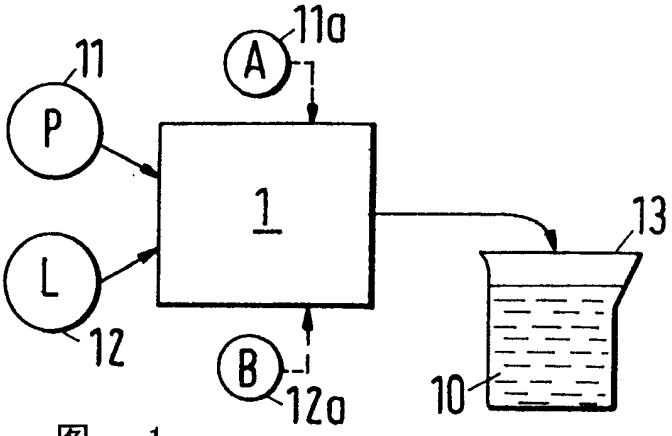

11a
A
11
P
1
13
L
12
B
12a
10

图 1

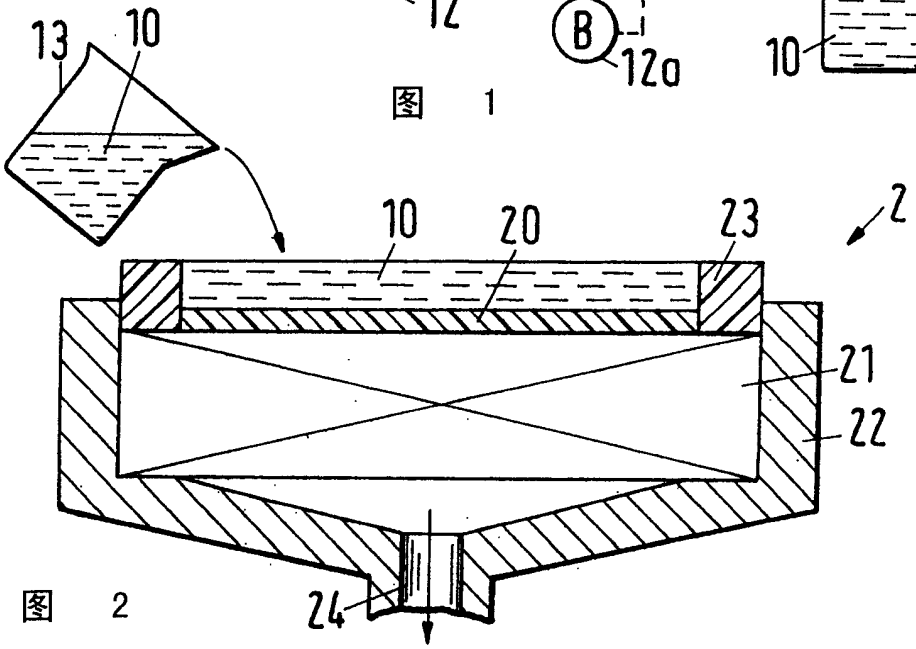

13
10
10
20
23
2
21
22
24

图 2

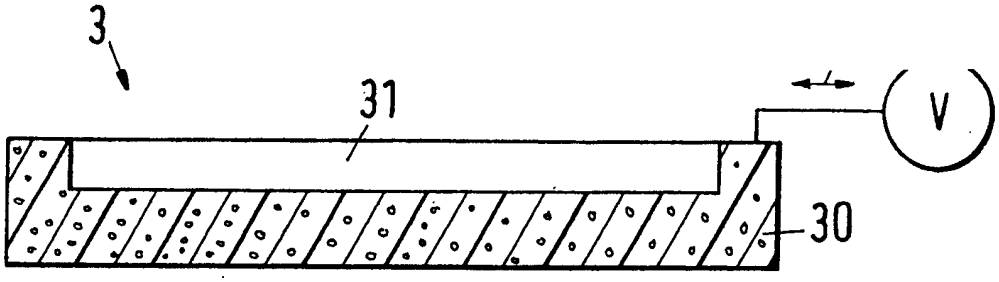

3
31
V
30

图 3

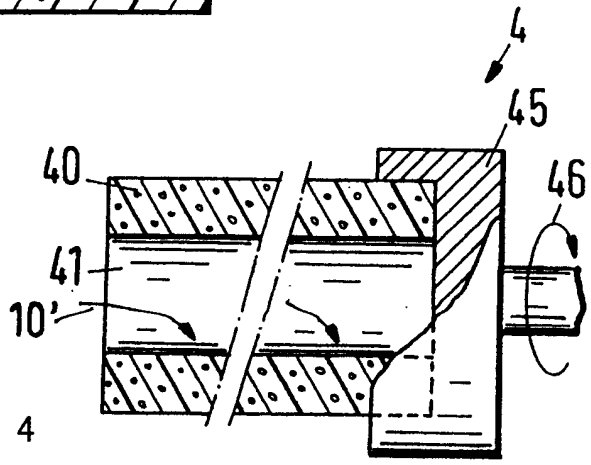

4
45
40
46
41
10'

图 4

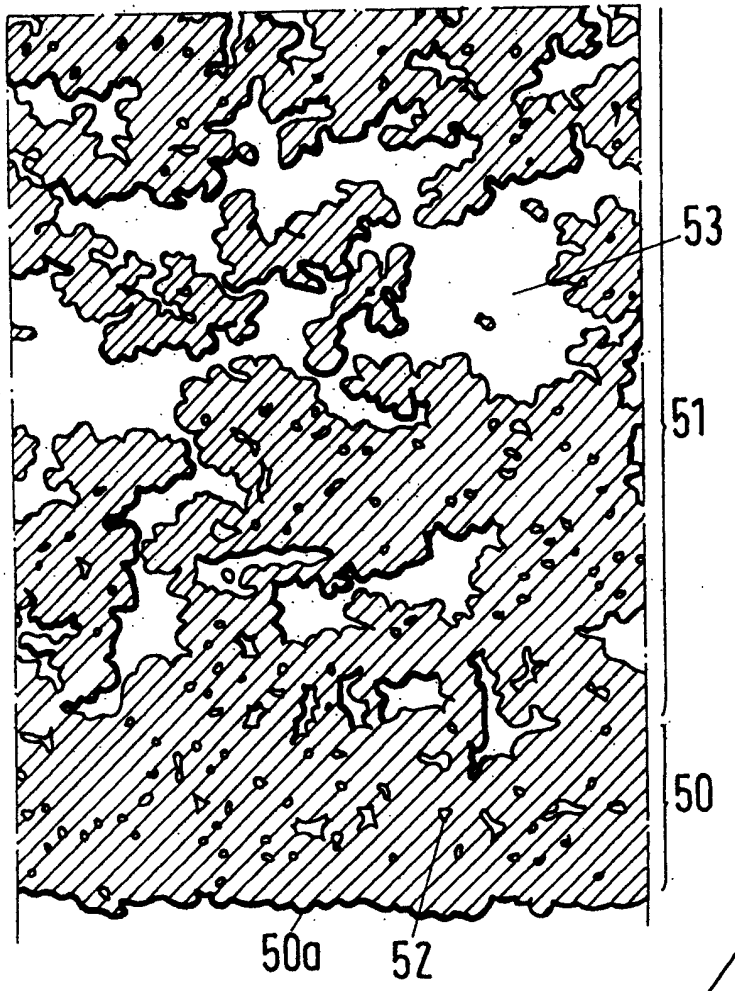


图 5

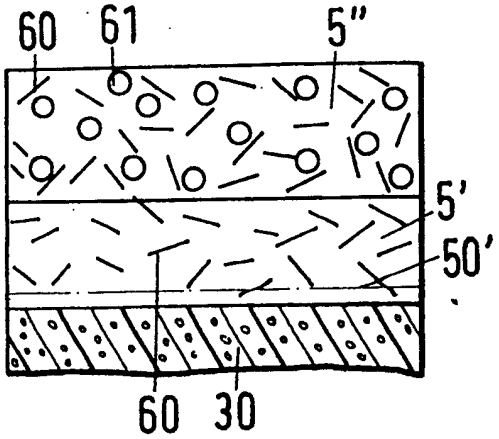


图 7

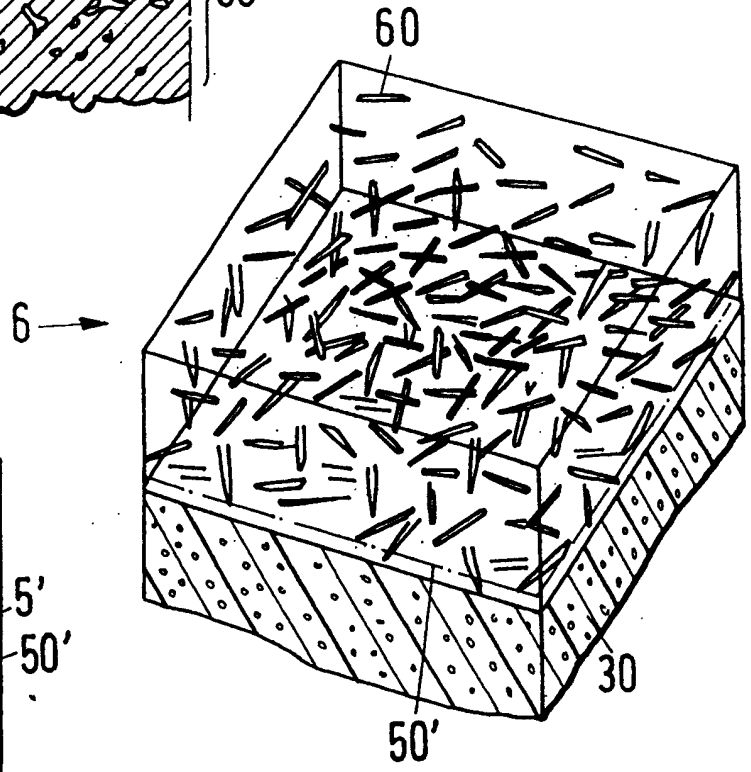


图 6

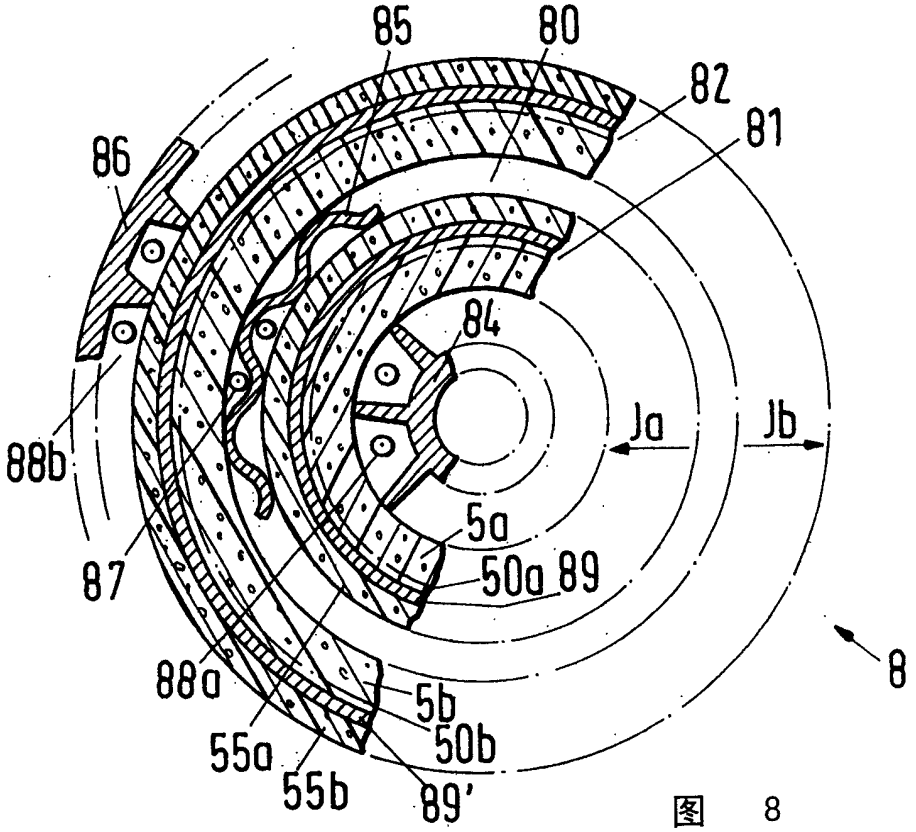

85
80
82
81
86
84
88b
Ja
Jb
87
5a
50a
89
8
88a
5b
50b
55a
55b
89'

图 8

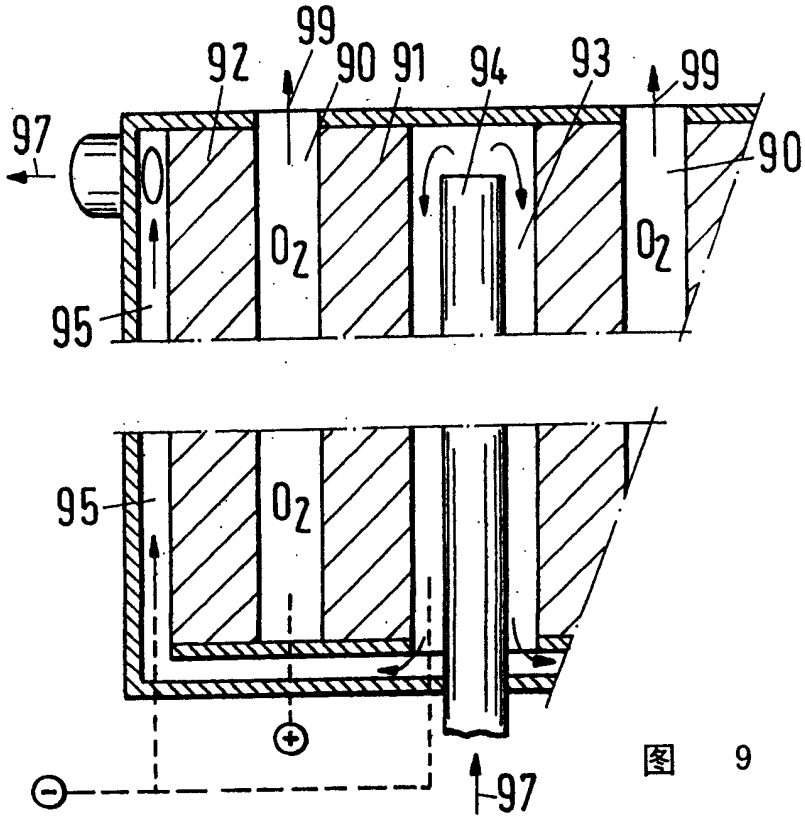

99
92
90
91
94
93
99
97
90
O2
O2
95
95
O2
97

图 9