



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102422468 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201080018282. 8

代理人 曹小刚 艾尼瓦尔

(22) 申请日 2010. 04. 23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 4/86(2006. 01)

09005779. 5 2009. 04. 24 EP

H01M 4/88(2006. 01)

H01M 4/90(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 8/12(2006. 01)

2011. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2010/002521 2010. 04. 23

US 6017647 A, 2000. 01. 25, 说明书第2栏第3段到第8栏第1段.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101381880 A, 2009. 03. 11, 说明书第3页

W02010/121828 EN 2010. 10. 28

第3-4段, 第6页最后一段到第7页第1段.

(73) 专利权人 丹麦技术大学

审查员 焦延峰

地址 丹麦灵比

(72) 发明人 M·莫根森 P·贾尔马森

M·万德尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

复合氧电极及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了复合氧电极, 包括两个单独的但是为渗滤型的相的多孔骨架结构, 其中第一相为电子传导相, 第二相为氧离子传导相; 以及在所述骨架结构的表面上的电催化层, 其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒, 其中第一和第二颗粒随机地分布遍及所述层, 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒, 以及其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。本发明进一步包括制备上述复合电极的方法, 包括步骤: 形成包括两个单独的但是为渗滤型的相的多孔骨架结构, 其中第一相为电子传导相, 第二相为氧离子传导相; 以及在所述骨架结构的表面上施加电催化层, 其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒, 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒, 以及其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。

1. 复合氧电极,包括:

多孔骨架结构,所述多孔骨架结构包括两个单独的但为渗滤型的相,第一相为电子传导性相,第二相为氧离子传导性相;以及

在所述骨架结构的表面上的电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,其中所述第一和第二颗粒随机地分布遍及所述层,

其中所述第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒,

其中所述第二纳米颗粒由离子传导性材料形成,以及

其中所述离子传导性相的颗粒,和所述电子传导性相的颗粒在它们自身之间不具有任何多孔性。

2. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第一纳米颗粒和 / 或第二纳米颗粒具有 0.1 至 500nm 的平均颗粒尺寸。

3. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第一纳米颗粒和 / 或第二纳米颗粒具有 1 至 100nm 的平均颗粒尺寸。

4. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第一相包括选自由 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$ (LCN)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ 或它们的混合物组成的组中的材料,其中 Ln 为任意的镧系元素或镧系元素的任意组合, M 为任意的碱土金属或碱土金属的任意组合,以及 Tr 为任意的过渡金属或过渡金属的任意组合。

5. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第二相包括选自由离子传导性磷灰石、氧化钇、氧化钬或钆稳定的氧化锆、掺杂镓酸镧、以及氧化钇、氧化钬或钆掺杂的氧化铈组成的组中的材料。

6. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第一纳米颗粒包括选自由 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$ (LCN)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ 或它们的混合物组成的组中的材料,其中 Ln 为任意的镧系元素或镧系元素的任意组合, M 为任意的碱土金属或碱土金属的任意组合,以及 Tr 为任意的过渡金属或过渡金属的任意组合。

7. 如权利要求 1 所述的复合氧电极,其中第二纳米颗粒包括选自由离子传导性磷灰石、氧化钇、氧化钬或钆稳定的氧化锆、掺杂镓酸镧、以及氧化钇、氧化钬或钆掺杂的氧化铈组成的组中的材料。

8. 制备权利要求 1 的复合氧电极的方法,包括步骤:

形成多孔骨架结构,所述多孔骨架结构包括两个单独的但是为渗滤型的相,第一相为电子传导性相,第二相为氧离子传导性相;以及

在所述骨架结构的表面上施加电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,并且

其中所述离子传导性相的颗粒,和所述电子传导性相的颗粒在它们自身之间不具有任何多孔性。

9. 如权利要求 8 所述的方法,在于所述骨架结构上施加电催化层之前进一步包括烧结步骤。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述电催化层是以包括第一和第二纳米颗粒的悬浮液的形式施加的。

复合氧电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合氧电极及其制造方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物电池 (SOC) 在本领域是公知的并且具有各种各样的设计。典型的构造包括平板设计和管状设计, 其中电解质层被夹在两个电极层之间。在操作过程中, 通常在 500℃ 至 1100℃ 的温度, 一个电极与氧气或空气接触, 另外一个电极与燃料气体接触。固体氧化物电池包括固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC)。

[0003] “可逆”固体氧化物燃料电池是能消耗燃料气体, 例如氢气, 以产生电的燃料电池, 并且可以逆转从而消耗电以产生气体。典型地, 氢燃料电池, 例如, 使用氢气 (H_2) 和氧气 (O_2) 产生电和水 (H_2O); 可逆氢燃料电池也可以使用电和水产生氢气和氧气。由于电池相同的层状设计, 因此同样的电池原则上可以被用于两种应用, 并且因此称作“可逆”电池。

[0004] 对于 SOC 几种特性是必须的, 例如高传导率、在电极 / 电解质界面处大面积的电化学活性部位、在宽范围的燃料气氛下的化学和物理稳定性、以及随操作时间变化微结构变化最小, 因为这些变化经常伴随电性能的退化。

[0005] 为了以足够寿命 (目前本行业所需要的) 操作电池, SOFC 阴极和 SOEC 阳极 (氧电极) 的宽范围的材料特性是需要的。最显著地, 氧电极需要高离子传导率、高电子传导率、对氧还原的好催化活性、与电池的其它材料的 TEC 匹配的热膨胀系数 (TEC)、热稳定性、以及化学稳定性。

[0006] 到目前为止, 现有技术集中在具有尽可能多的上述要求的材料上。例如, 混合的离子和电子导体 (MIEC) 已被广泛研究。但是, 尽管 MIEC 材料具有很有前途的电子和离子传导性性能, 但是该材料不利地具有较高 TEC 和不足的热以及化学稳定性, 其结果在整体上缩短了电池寿命。

[0007] W02006/082057A 涉及固体氧化物燃料电池的制备方法, 包括步骤:

[0008] 提供金属支撑层;

[0009] 在金属支撑层上形成阴极前驱体层;

[0010] 在阴极前驱体层上形成电解质层;

[0011] 烧结得到的多层结构;

[0012] 浸渍阴极前驱体层以形成阴极层; 以及

[0013] 在电解质层上形成阳极层。

[0014] 金属支撑层优选包括 FeCr 合金和约 0 至 50 体积%的金属氧化物, 例如掺杂氧化锆, 掺杂氧化铈, Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , 和 Cr_2O_3 。进一步, 阴极层优选包括选自掺杂氧化锆、掺杂氧化铈、镧锆锰酸盐、镧系元素锆锰酸盐、镧系元素锆铁钴氧化物、 $(Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 和它们的混合物构成的组中的材料。

[0015] 然而, 虽然最后得到的阴极是包括电子传导性材料和氧离子传导性材料的混合复合材料, 浸渍有催化剂材料, 所述结构的缺点在于电子传导性材料和氧离子传导性材料

仅仅宏观地混合在一起,但是由于闭孔以及相之间不充分的接触仍表现出巨大的传导率限制,从而导致电性能对于许多工业应用而言仍是不足的。另外,它依赖于金属支撑,所述金属支撑当电池在高温操作时可能引起腐蚀问题。

[0016] EP-A-1760817 涉及可逆固体氧化物燃料电池整料堆,包括:

[0017] 第一部件,其包括至少一个多孔含金属层(1),结合的电解质和密封层(4)在该多孔含金属层(1)上;其中所述至少一个多孔含金属层支持着电极;

[0018] 第二部件,其包括至少一个多孔含金属层(1),互连和密封层(5)在该多孔含金属层(1)上;其中所述至少一个多孔含金属层(1)支持着电极;

[0019] 得到的阴极层优选是 FeCrMa 合金层,其可以包含掺杂氧化铈或掺杂氧化锆。但是,由于孔关闭以及相之间不充分的接触,得到的电极的骨架结构仍表现出巨大的传导率限制,从而导致电性能对于许多工业应用而言仍然不足。另外,它依赖于当电池在高温操作时可能引起腐蚀问题的金属支撑。

[0020] US-A-6017647 公开了用于固态电化学装置的复合氧电极/电解质结构,其中多孔复合电极与致密电解质膜接触,所述电极包括:

[0021] (a) 多孔结构,包括与电子传导性材料连续相互混合的离子传导性材料连续相;以及

[0022] (b) 不同于电子传导性材料的电催化剂,分散在多孔结构的孔中。

[0023] EP-A-2031679 公开了电极材料,可由包括以下步骤的方法得到:

[0024] (a) 提供第一组分的前驱体溶液或悬浮液,所述溶液或悬浮液包含溶剂,

[0025] (b) 通过混合以及随后加热、干燥或离心所述第一组分的溶液或悬浮液,形成第一组分的颗粒并且将所述颗粒圈闭在第二组分的孔结构中,其中所述第二组分具有平均孔径为 2 至 1000nm 的多孔结构。

[0026] US-A-2004/166380 涉及阴极,包括多孔陶瓷基质和至少部分地分散在所述多孔陶瓷基质的孔中的至少电子传导性材料,其中所述多孔陶瓷基质包括多个平均孔尺寸至少约 0.5 微米的孔。

[0027] US-A-2009/061284 公开了陶瓷阳极结构,可由包括以下步骤的方法得到:

[0028] (a) 通过分散电化学传导相的粉末并且在分散体中添加粘合剂来提供浆料,其中所述粉末选自自由铈-掺杂钛酸锶、钒-掺杂钛酸锶、钽-掺杂钛酸锶以及它们的混合物组成的组;

[0029] (b) 烧结(a)中的浆料;

[0030] (c) 提供氧化铈的前驱体溶液,所述溶液包含溶剂和表面活性剂;

[0031] (d) 用步骤(c)的前驱体溶液浸渍步骤(b)的得到的烧结结构,

[0032] (e) 使步骤(d)的得到的结构煅烧,以及

[0033] (f) 执行步骤(d)-(e)至少一次。

[0034] WO-A-03/105252 涉及阳极,包括:

[0035] 由第一陶瓷材料构成的多孔陶瓷材料;以及

[0036] 电传导性材料,其至少部分地设置在陶瓷材料的孔中,所述电传导性材料由第二陶瓷材料构成。

[0037] WO-A-2006/116153 涉及在多孔结构的孔壁上形成颗粒层的方法,包括:

- [0038] 形成包括至少一种金属盐和表面活性剂的溶液；
- [0039] 加热所述溶液以基本上蒸发溶剂并形成浓缩的盐和表面活性剂溶液；
- [0040] 将所述浓缩的溶液渗滤到多孔结构中以形成复合物；以及
- [0041] 加热所述复合物以基本上分解所述盐和表面活性剂成氧化物和 / 或金属颗粒；
- [0042] 其中氧化物和 / 或金属颗粒的颗粒层形成在该多孔结构上。

发明内容

- [0043] 考虑到现有技术中提出的电极的困难之处,本发明的目的在于提供用于固体氧化物电池的改良的氧电极,以及生产所述电极的方法。
- [0044] 所述目的通过复合氧电极达到,包括:
- [0045] 包括两个单独的但是为渗滤型的相的多孔骨架结构,第一相为电子传导相,第二相为氧离子 (oxide ion) 传导相;以及
- [0046] 在所述骨架结构的表面上的电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,其中第一和第二颗粒随机地分布遍及所述层,
- [0047] 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒,以及
- [0048] 其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。
- [0049] 所述目的进一步通过生产上述复合电极的方法达到,包括以下步骤:
- [0050] 形成包括两个单独的但是为渗滤型的相的多孔骨架结构,第一相为电子传导相,第二相为氧离子传导相;以及
- [0051] 在所述骨架结构的表面上施加电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,
- [0052] 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒,以及
- [0053] 其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。
- [0054] 优选的实施方案在从属权利要求以及以下详细描述中给出。

附图说明

- [0055] 图 1 是显示根据本发明的电极的具体结构的三维图。
- [0056] 图 2 是根据本发明的具体结构的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

具体实施方式

- [0057] 本发明提供复合氧电极,包括:
- [0058] 包括两个单独的但是为渗滤型的相的多孔骨架结构,第一相为电子传导相,第二相为氧离子传导相;以及
- [0059] 在所述骨架结构的表面上的电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,其中第一和第二颗粒随机地分布遍及所述层,
- [0060] 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒,以及
- [0061] 其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。
- [0062] 有利地,复合电极包括不同的材料,其中每种材料提供一个或多个重要的所需的电极性能,从而满足氧电极的需求。由于材料的特定混合物以及电极的结构,每种材料的优

势能被保留而不遭受缺点,例如化学或热不稳定性,或电池寿命的缩短。

[0063] 此外,本发明提供的用于固体氧化物电池的氧电极表现出高活性和与电池的其它材料的 TEC 相匹配的 TEC。这进而降低了极化阻抗并能够降低操作温度。

[0064] 更进一步,更优化的材料组合物可以被使用,多种材料被组合以代替仅使用具有多种特性的一种材料。构成材料的仔细选择和微结构的优化导致更高的活性,以及进而 (in return) 电池寿命的延长。

[0065] - 骨架结构

[0066] 更具体地,复合电极包括四个相或如果气相也被考虑则包括五个相。电极包括离子传导相和电子传导相的渗滤型 (percolated) 氧化物相的骨架结构。“渗滤型”在本发明中的意思是所述离子传导相和电子传导相的激烈混合和互混的结构,在整个骨架中没有任何相分离,以致于几乎所有的电子传导性颗粒彼此相互接触,同样地离子传导性颗粒也一样。由于渗滤,所述两个相形成局部致密的 (也即,无孔的) 复合材料,与现有技术中的骨架相反,该复合材料在离子传导相的晶粒之间以及电子传导相的晶粒之间基本上没有任何孔隙。这意味着这些相不含有或几乎不含有任何闭孔,闭孔会限制传导率却又无法提供氧气扩散必须的途径。这种由所述两相形成的致密结构遍布着气体扩散途径,即开放的气体通道,从而导致在致密结构的表面上整体上更多的离子传导相、电子传导相和气体相之间的三相界面,由此巨大地提高了电极的电性能。

[0067] 开放的气体通道为骨架结构整体提供孔隙率。虽然离子传导相的晶粒和电子传导相的晶粒在它们自身之间不具有任何孔隙率,但是整体上得到的渗滤型结构当然包括开放的气体通道,所述开放的气体通道形成于离子传导相的无孔晶粒和电子传导相的无孔晶粒之间。

[0068] 骨架结构的孔隙率可以由“Analytical Methods in Fine Particle Technology”第4章描述的汞侵入法确定,作者:Paul Webb和Clyde Orr,由Micromeritics Instrument Cooperation 出版,GA, UAS,1997。

[0069] 本发明的具体有利的复合结构由图1示出,示意性地显示了骨架和纳米颗粒,形成与电解质接触的电极的特定结构,离子相的无孔晶粒和电子相的无孔晶粒形成渗滤型结构,即,互相贯穿的网络。催化活性纳米颗粒形成随机分布在表面上的薄膜。

[0070] 形成气体扩散途径的开放气体通道此外有利地完全充满由离子相和电子相晶粒形成的致密材料,从而气态氧被传送到大多数形成的三相界面。在图1中,上述骨架结构被示出,其中纳米颗粒仅在电极的下部被示出以允许更好的观察内部结构。图中形成电极的两个“块”仅是为了说明的目的示意性的画出,并且电极的电极结构绝不意味着限于示例性的块。

[0071] 在图1中,骨架结构中浅灰色的“块”示意性地表示渗滤型无孔的离子传导相,以及暗灰色的“块”示意性地表示渗滤型无孔的电子传导相。纳米颗粒是形成在骨架结构的表面上的电催化纳米颗粒和阻碍生长性纳米颗粒的混合物。

[0072] 在图2中,这样结构的SEM图像被示出。骨架结构,包括之间具有开放的气体通道 (从而提供孔隙率) 的渗滤型相,是清晰可见的。在渗滤型相的表面覆盖有纳米颗粒。

[0073] 本发明骨架结构的所有的电子传导性颗粒彼此相互良好接触,允许颗粒之间界面处的传导率限制最小,这进而导致电性能提高。

[0074] 更进一步的,所有的离子传导性颗粒彼此相互接触很好,从而整个相也有助于最小传导率限制。

[0075] 由于上述的特定结构,电子传导率和离子传导率会比现有技术中提到的所述材料的混合物高,后者中发生了相分离且电极的部分可能具有电传导率但是离子传导率下降或没有,反之也一样。

[0076] 以下将通过工作实施例进一步举例说明如何获得本发明的上述骨架结构。

[0077] 优选地,上述骨架结构中的单一致密组分,也即,通过没有任何孔的离子晶粒和电子晶粒形成从而形成互相贯穿网络的结构,优选在 0.5 至 15 μm 的范围,更优选 5 至 10 μm ,以及最优选 6 至 8 μm 。

[0078] 离子传导相中的离子传导性颗粒的平均晶粒尺寸以及电子传导相中的电子传导性颗粒的平均晶粒尺寸优选在 0.1 至 5 μm 的范围,更优选 0.2 至 5 μm ,以及最优选 0.5 至 1 μm 。

[0079] 所述骨架结构允许反应物和产物的传输,例如氧气、电子和氧离子。

[0080] 优选地,骨架具有接近电池的电解质层的 TEC 或与其匹配的 TEC。更优选,TEC 小于约 $1.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$,以及更优选 TEC 小于约 $1.25 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。

[0081] 电子传导性材料优选选自自由金属和金属合金组成的组,例如不锈钢, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$ (LSNFC)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ 、或它们的混合物,其中 Ln 为任意的或任意组合的镧系元素,例如 La, Pr, Gd 等, M 为任意的或任意组合的碱土金属,例如 Sr, Ca, Ba 等,以及 Tr 为任意的或任意组合的过渡金属,例如 Co, Ni, Mn, Fe, Cu 等。优选地是合适选择组成的 LSNFC,因为成分金属离子可经选择以为其提供高电子传导率和与电池的其它材料相容的合适 TEC。

[0082] 离子传导相用材料优选选自如下物质组成的组:离子传导性磷灰石,例如 La/Si 和 La/Ge 基磷灰石,氧化钇,氧化钪或钇稳定氧化锆 (YSZ),掺杂镓酸钪,以及氧化钇,氧化钪或钇掺杂氧化铈 (CGO),其中掺杂剂优选为 Gd, Nd 和 Sm。最优选为钇掺杂氧化铈,因为其是好的离子导体,具有合适的 TEC,以及对电池的其它组分有充分的化学惰性。

[0083] 在另外优选实施方案中,阴极层的厚度为 5 至 100 μm ,更优选为 7 至 50 μm ,以及最优选为 10 至 25 μm 。

[0084] 有利地,骨架结构可以在施加纳米颗粒之前预制,从而确保氧离子和电子的良好传输。

[0085] - 电催化层

[0086] 电催化层包括在骨架结构上形成纳米颗粒薄膜的催化活性氧化物。电催化层包括第一纳米颗粒(其是电催化活性纳米颗粒)以及第二纳米颗粒(其由离子传导性材料形成)。优选地,第一纳米颗粒和/或第二纳米颗粒具有 0.1 至 500nm 的平均颗粒尺寸,更优选为 0.5 至 300nm,以及最优选 1 至 100nm。这种特定结构增加了在阴极中反应发生所位于的三相界面 (TPB) 的数量,因此与常规电极相比有利地增加了电极的活性。

[0087] 形成第一纳米颗粒的催化活性氧化物用材料优选选自以下物质构成的组: $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{CoO}_3$,其中 Ln 为镧系元素,例如 La, Pr, Nd 等; x 为 $0 < x \leq 1$, s 为 $0.9 < s \leq 1$; $(\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{MbO}_3$,其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.9 < s < 1$ 并且 La = 镧系元素, Ma = 碱土金属元素,以及 Mb = 过渡金属离子; $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$ 或它们的混合物,其中

Ln 为任意的或任意组合的镧系元素,例如 La,Pr,Gd 等,M 为任意的或任意组合的碱土金属,例如 Sr,Ca,Ba 等,以及 Tr 为任意的或任意组合的过渡金属,例如 Co,Ni,Mn,Fe,Cu 等;以及它们的混合物。

[0088] 形成第二纳米颗粒的离子传导性材料用材料优选自由如下物质组成的组:离子传导性磷灰石,例如 La/Si 和 La/Ge 基磷灰石,氧化钇,氧化钪或钪稳定氧化锆 (YSZ),掺杂镓酸钇,以及氧化钇,氧化钪或钪掺杂氧化铈 (CGO),其中优选的掺杂剂为 Gd,Nd 和 Sm。

[0089] 在另一实施方案中,本发明提供了制造上述复合电极的方法,包括以下步骤:

[0090] 形成多孔骨架结构,所述多孔骨架结构包括两个单独的但为渗滤型的相,第一相为电子传导相,第二相为氧离子传导相;以及

[0091] 在所述骨架结构的表面上施加电催化层,其中所述电催化层包括第一和第二纳米颗粒,

[0092] 其中第一纳米颗粒为电催化活性纳米颗粒,以及

[0093] 其中第二纳米颗粒由离子传导性材料形成。

[0094] 骨架结构可以通过例如在支撑层上丝网印刷包括氧化物的糊状物来获得。选择性地,可以采用喷雾或叠层。支撑层可以仅起支撑层的作用,或者也可以随后作为固体氧化物电池的功能层之一,例如电解质层。

[0095] 优选地,该方法进一步包括在骨架结构上施加电催化层之前的烧结步骤。烧结的温度为 600℃至 1500℃,优选为 800℃至 1400℃,更优选为 900 至 1300℃。

[0096] 此外,电催化层优选以包括第一和第二纳米颗粒的悬浮液的形式施加。骨架结构被电催化层覆盖,优选通过渗透。更优选地,溶液包括催化剂前驱体,例如氧化物的硝酸盐溶液,以及结构导向剂和合适的溶剂。然后,加热步骤被执行以形成各自的纳米颗粒。

[0097] 在图 1 中,大结构部件代表骨架结构,小颗粒表示电催化层的纳米颗粒。实际上,纳米颗粒当然比图中示出的小得多,仅仅为了说明的目的比例被放大了。

[0098] 有利地,由本发明提供的用于固体氧化物电池的氧电极表现出高活性和与电池的其它材料的 TEC 匹配的 TEC。这进而降低了极化阻抗并能够降低操作温度。进一步,有利地是,电极保留了工业应用所需要的热和化学稳定性,因此电极贡献了电池整体更高的寿命。

[0099] 此外,采用了优化的材料组合物,多种材料被组合代替仅使用具有多种性能的一种材料。微观结构也可以被优化,从而得到更高的活性,以及更长的电池寿命。

[0100] 本发明提供了复合氧电极,所述复合氧电极具有特定骨架结构和在所述骨架结构表面上的薄膜,所述特殊骨架结构包括:

[0101] 一完全渗滤型离子传导相,其显示出对电解质材料减小的串联电阻和接触电阻并且具有增强的机械强度;

[0102] 一完全渗滤型电子传导相,其显示出对电解质材料减小的串联电阻和接触电阻并且具有增强的机械强度;

[0103] 一完全“渗滤型气相”,骨架不包括或包括很少的闭孔,这样减少了物质传输的限制并且有贡献于增强电极活性;

[0104] 以及所述薄膜包括:

[0105] 一在骨架结构的表面上提供电催化活性的第一类型的纳米颗粒;

[0106] 一阻止第一类型的纳米颗粒生长的第二类型纳米颗粒,也提供氧离子传导性。

[0107] 以下,结合详细的实施例,本发明将被进一步举例说明。但是,本发明不限于此。

[0108] 实施例

[0109] 实施例 1- 陶瓷复合阴极的制备

[0110] 以体积比大约 1 : 1 混合钆掺杂氧化铈 (CGO) 和镍掺杂镧辉钴矿 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (LCN) 陶瓷粉末。该粉末混合物然后在 1100℃ 预烧结。得到的预烧结的复合粉末颗粒具有大约 2-3 μm 的颗粒尺寸。

[0111] 然后将预烧结的粉末混合到包含 20% Solsperser3000 作为表面活性剂的松油醇分散体中。分散体被球磨 2 小时。亚乙基葡萄糖、聚乙二醇和石墨被加入到分散体中。分散体最后被球磨大约 10 分钟。

[0112] 得到的浆料分散体被丝网印刷到电解质层上。印刷参数被设置成提供大约 25-30 μm 的厚度。所述层在 1300℃ 烧结 10 小时以形成好的渗滤型且粗大的多孔复合骨架。得到的电极的骨架结构在图 2 的 SEM 图片中被示出。

[0113] 然后,通过真空辅助渗透,所述多孔骨架结构被由 Pluronic-123 (P-123, 由 BASF 提供) 和符合钙钛矿 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) 的化学计量比的 La-、Sr- 以及 Co- 硝酸盐组成的水溶液填充。然后通过 550℃ 煅烧在表面上形成钙钛矿相的电催化纳米颗粒。

[0114] 然后使用真空辅助渗透以用硝酸铈和 P-123 的水溶液填充多孔结构。当燃料电池在更高温度下运行时, CeO_2 纳米颗粒在电极表面上原位形成。所得薄膜是如图 1 中示意性示出的催化活性纳米颗粒的随机分布群体。

[0115] 实施例 2- 陶瓷复合阴极的制备

[0116] 为了得到具有好的渗滤型且粗大多孔的复合骨架的电极,和在实施例 1 中描述的相同材料和步骤被采用。

[0117] 然后,通过真空辅助渗透,多孔骨架结构被由分散在均匀水溶液中直径大约 20nm 的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 CeO_2 纳米颗粒组成的水溶液填充。在电池运行过程中,两种类型的随机分布的纳米颗粒的膜在烧结时原位形成在电极表面上。

[0118] 实施例 3- 金属陶瓷复合阴极的制备

[0119] 以体积比大约 1 : 1 混合 FeCr 合金和氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 的粉末。粉末在干燥的还原氢气气氛中在 1100℃ 预烧结。

[0120] 然后将粉末混合到包含 20% Solsperser3000 的松油醇分散体中。分散体被球磨 2 小时。亚乙基葡萄糖、聚乙二醇和石墨被加入到分散体中。分散体最后被球磨 10 分钟。

[0121] 浆料分散体被丝网印刷到电解质层上。印刷参数被设置成提供 24 μm 的厚度。所述层在干燥氢气中 1200℃ 烧结 5 小时。得到用于电极的好的渗滤型粗大多孔复合骨架, SOC 最后是通过实施例 1 中描述的真空辅助渗透进行浸渍。

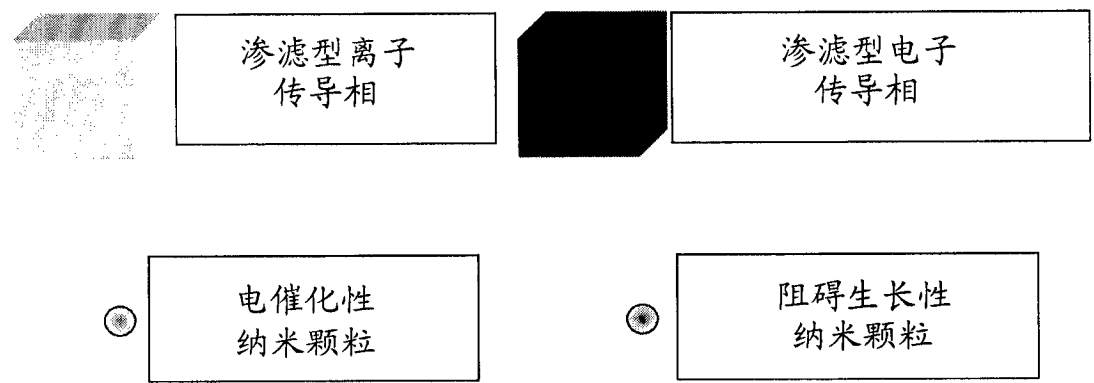
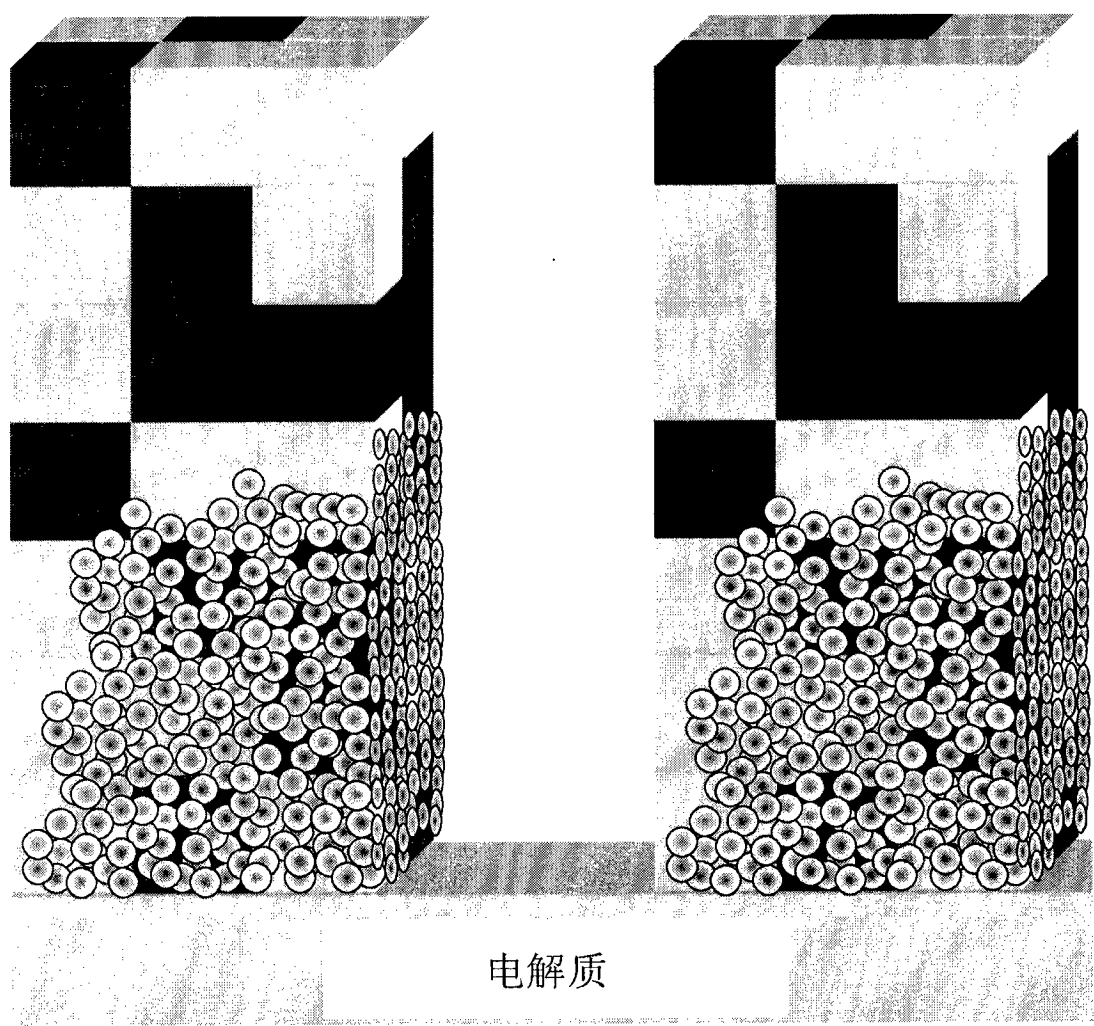


图 1

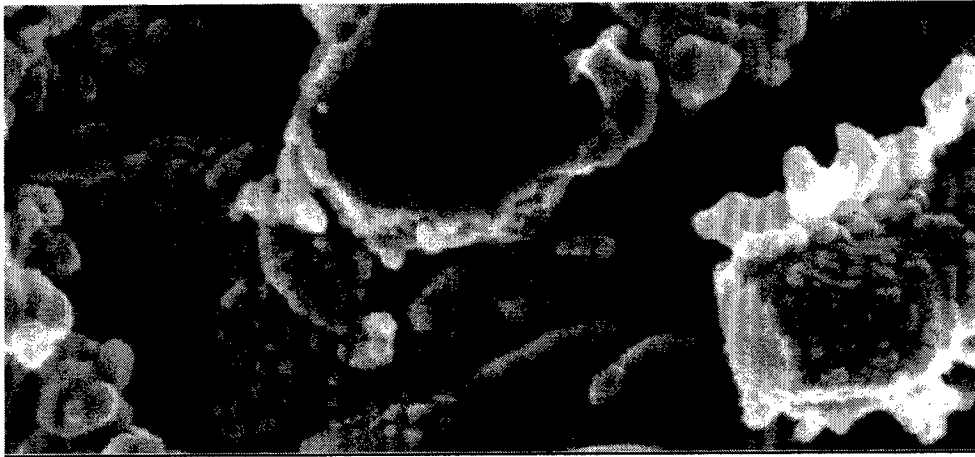


图 2