



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101694882 A

(43) 申请公布日 2010.04.14

(21) 申请号 200910204609.X

C04B 35/48 (2006.01)

(22) 申请日 2009.10.20

C04B 35/622 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230001 安徽省合肥市金寨路 96 号

(72) 发明人 孟广耀 董德华 彭冉冉 刘卫

高建峰 刘杏芹

(74) 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限

公司 11241

代理人 李云鹏

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

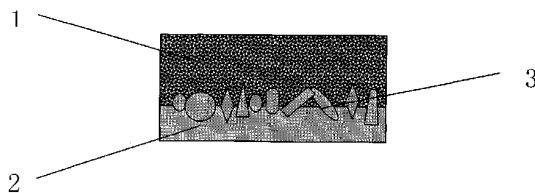
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,所述陶瓷膜结构附着在管状阳极支撑体的外壁上,该膜结构自内向外依次为阳极修饰层、致密电解质层、粗糙电解质层、阴极层。本发明制得的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,具有两方面的优点:其一是在这种粗糙电解质表面上制备阴极层容易附着,烧结后界面结合良好,有利于离子和电子的电化学运输,从而保证电池性能好;第二种是这种粗糙结构的表面与阴极构成的界面具有更大的电解质-阴极-空气三相界面,事实上增大了电池的有效发电面积,从而提高了电池材料的利用率,提高了电池功率。同时,本发明制备陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的设备投资少,制备成本低,适于工业化生产。本发明还涉及了一种制备方法。



1. 一种管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,所述陶瓷膜结构附着在管状阳极支撑体的外壁上,该膜结构自内向外依次为阳极修饰层、致密电解质层、阴极层,其特征在于,所述致密电解质层与阴极层之间还有粗糙电解质层。

2. 根据权利要求 1 所述的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其特征在于,所述的粗糙电解质层为多孔或凹凸状。

3. 根据权利要求 1 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其特征在于,所述致密电解质层、粗糙电解质层均由电解质粉体材料制成,所述电解质粉体材料选自 YSZ。

4. 根据权利要求 3 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其特征在于,所述粗糙电解质层由电解质粉体的粗粉制成,电解质粗粉粒度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其特征在于,所述致密电解质层由电解质粉体的细粉制成,电解质细粉粒度为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 在管状阳极支撑体上形成阳极修饰层;
- (2) 制备电解质细粉浆料及电解质粗粉浆料;
- (3) 在阳极修饰层外形成致密电解质层和粗糙电解质层;
- (4) 在粗糙电解质层外形成阴极层。

7. 根据权利要求 6 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中步骤 (3) 为:

用浸渍法依次在阳极修饰层上涂制电解质细粉浆料、粗粉浆料,经烧结后,获得粗糙电解质层和致密电解质层。

8. 根据权利要求 7 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其特征在于,所述烧结的温度为 $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 6 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中步骤 (3) 为:

先在阳极修饰层上浸渍细粉浆料,经第一次烧结后,获得带光滑表面的致密电解质膜,然后在其表面喷涂一层电解质粗粉浆料,再经第二次烧结,形成粗糙电解质表面。

10. 根据权利要求 9 所述的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其特征在于,所述第一次烧结的温度为 $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$,所述第二次烧结的温度为 $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ 。

管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池领域,特别涉及管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构及其制备方法。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种新型发电装置,由于具有燃料能量转换效率高、对环境污染小、燃料适应性强和设计灵活等优点,具有良好应用前景。近年来针对高温SOFC(操作温度 $> 950^{\circ}\text{C}$)存在的一些问题,如高温材料的选择,高温密封困难,制造成本高等,SOFC的发展倾向是中温化。但中温下电解质的电导率会大大降低,采用电极支撑的薄膜电解质的陶瓷膜燃料电池(CMFC)能够解决这一问题。由于NiO/YSZ具有较高的热稳定性、电导率和电催化活性,而且可以通过与电解质层共烧来获得致密电解质膜,所以NiO/YSZ阳极支撑的电池为大多数研究者所接受,本申请人的中国专利申请文件98109145.8,就公开了一种本发明所需的管状(NiO/YSZ)阳极支撑体。

[0003] 陶瓷膜燃料电池(CMFC)主要有两种构型:平板状和管状。比较而言,管状陶瓷膜燃料电池易于实现密封和碳氢化合物燃料的内重整,启动较快,可以用作移动电源,所以管状陶瓷膜燃料电池更易于实用化、产业化,具有良好的市场前景。然而,传统的陶瓷薄膜制备方法,比如流延法,丝网印刷法和气相化学淀积(CVD)等,不适合制作管状燃料电池,特别是不适于电解质薄膜和阴极材料层的制备。实验室广泛应用的制备方法,比如浆料的旋转涂覆法,主要用于小型平板状或片状电池的制作,很少涉及管状电池的制备,更无法用于大批量和低成本的管状陶瓷膜燃料电池的制造。所以,当前发展一套适合于管状陶瓷膜燃料电池产业化的陶瓷薄膜制备方法十分迫切,特别是基于阳极支撑CMFC的陶瓷薄膜制备,包括阳极过渡层、电解质膜、阴极过渡层和阴极层的制备。电池对这些陶瓷膜层的微结构有不同要求,所以采用的制备方法也不同。这些陶瓷膜是电池电化学反应场所,所以它们的微结构和电学性能将对电池性能产生决定作用。如图1所示,现有技术的致密电解质膜2,往往采用高温烧结的方法,但同时使得电解质薄膜非常光滑,烧结活性很低,最终使得阴极1与电解质界面接触很差,导致电池性能较低。同时,这样的界面在实际应用中抗热循环能力很差,不利于陶瓷膜燃料电池这种高效绿色电源的产业化。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供了一种适合工业生产、低成本、高性能的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构。

[0005] 本发明同时还提供了一种上述管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制造方法。

[0006] 本发明的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,陶瓷膜结构附着在管状阳极支撑体的外壁上,该膜结构自内向外依次为阳极修饰层、致密电解质层、阴极层,其中致密电解质层与阴极层之间还有粗糙电解质层。

[0007] 本发明的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其中的粗糙电解质层为多孔或凹凸

状。

[0008] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其中致密电解质层、粗糙电解质层均由电解质粉体材料制成,所述电解质粉体材料选自 YSZ。

[0009] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其中粗糙电解质层由电解质粉体的粗粉制成,电解质粗粉粒度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0010] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,其中致密电解质层由电解质粉体的细粉制成,电解质细粉粒度为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

[0011] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 在管状阳极支撑体上形成阳极修饰层;

[0013] (2) 制备电解质细粉浆料及电解质粗粉浆料;

[0014] (3) 在阳极修饰层外形成致密电解质层和粗糙电解质层;

[0015] (4) 在粗糙电解质层外形成阴极层。

[0016] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中步骤 (3) 为:

[0017] 用浸渍法依次在阳极支撑体上涂制电解质细粉浆料、粗粉浆料,经烧结后,获得粗糙电解质层和致密电解质层。

[0018] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中烧结的温度为 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 。

[0019] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中步骤 (3) 为:

[0020] 先在阳极支撑体上浸渍细粉浆料,经第一次烧结后,获得带光滑表面的致密电解质膜,然后在其表面喷涂一层电解质粗粉浆料,再经第二次烧结,形成粗糙电解质表面。

[0021] 本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的制备方法,其中第一次烧结的温度为 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$,第二次烧结的温度为 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 。

[0022] 本发明制得的管状陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构,具有两方面的优点:其一是在这种粗糙电解质表面上制备阴极层容易附着,烧结后界面结合良好,有利于离子和电子的电化学输运,从而保证电池性能好;第二是这种粗糙结构的表面与阴极构成的界面具有更大的电解质-阴极-空气三相界面,事实上增大了电池的有效发电面积,从而提高了电池材料的利用率,提高了电池功率。同时,本发明制备陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构的设备投资少,制备成本低,适于工业化生产。

附图说明

[0023] 图 1 是现有的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构示意图;

[0024] 图 2 是本发明的陶瓷膜燃料电池的陶瓷膜结构示意图;

[0025] 图 3 是本发明的粗糙电解质层的扫描电镜图。

具体实施方式

[0026] 实施例 1:

[0027] 浆料的准备:

[0028] 细粉浆料:用平均粒度为 $0.5 \mu\text{m}$ 的细 YSZ 粉体制备;

[0029] 粗粉浆料:用平均粒度为 $8 \mu\text{m}$ 的粗 YSZ 粉体制备;

[0030] 阴极浆料：使用甘氨酸-硝酸热解法制备 $\text{Pr}_{0.35}\text{Nd}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PNSM) 阴极粉体并制成阴极浆料，阴极浆料溶剂是乙醇，固含量为 6%。

[0031] 制备过程：

[0032] 1、采用挤压成型制得的管状阳极支撑坯体，经 900℃ 灼烧后，在其表面浸渍一层 NiO/YSZ，再经 1200℃ 预烧后，得到平整的 NiO/YSZ 阳极修饰层；

[0033] 2、用浸渍法依次在阳极修饰层上涂制电解质层细粉浆料、粗粉浆料，经 1400℃ 烧结后，获得多孔或凹凸状的粗糙电解质层和致密电解质层，其中粗糙电解质层的扫描电镜图如图 3 所示。

[0034] 3、用喷涂法制备阴极层，将已制备带有电解质膜层管状半电池固定在转动轴上，并附上适当掩膜，仅露出需涂制阴极的部分。在电炉上方边加热边旋转，用料浆泵将浆料罐中的阴极浆料稳定地输送到喷嘴，用恒定压力的压缩空气将其喷吐到电解质表面上，喷出的料浆在热空气中浓缩成雾滴，到达电解质表面后，溶剂继续挥发而形成多孔阴极层；沉积时间 3 分钟，料浆泵的转速为 3 转 / 秒，经 1100℃ 烧结后得到带有陶瓷膜结构的单电池，如图 2 所示，粗糙电解质层 3 位于阴极层 1 和致密电解质层 2 之间。

[0035] 4、使用银浆和银丝进行阴极集电，在管状电池测试装置上测试电池性能，测得电池在 700℃ 时的输出功率峰值为 250mW/cm²。

[0036] 本实施例采用同时形成粗糙电解质层和致密电解质层的方法，只需一次烧结，节约能源。

[0037] 实施例 2：

[0038] 浆料的准备：

[0039] 细粉浆料：用平均粒度为 0.6 μm 的细 YSZ 粉体制备；

[0040] 粗粉浆料：用平均粒度为 6 μm 的粗 YSZ 粉体来制备；

[0041] 阴极浆料：使用甘氨酸-硝酸热解法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ /YSZ 阴极粉体并制成阴极浆料，阴极浆料溶剂是乙醇，固含量为 5%。

[0042] 制备过程：

[0043] 1、挤压成型制得管状阳极支持坯体，经 1050℃ 预烧后，在其表面浸渍一层 NiO/YSZ，再经 1150℃ 预烧后，得到平整的 NiO/YSZ 阳极修饰层；

[0044] 2、先在阳极修饰层上浸渍细粉浆料，经 1300℃ 烧结后，获得带光滑表面的致密电解质膜，然后在其表面喷涂一层粗粉浆料，再经 1200℃ 烧结，形成多孔或凹凸状的粗糙电解质层；

[0045] 3、方法基本同实施例 1，使用浆料热喷涂法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ /YSZ 阴极层，沉积时间为 4min，料浆泵的转速为 3 转 / 秒，经 1200℃ 烧结后形成单电池；

[0046] 4、使用银浆和银丝进行阴极集电，在管状电池测试装置上测试电池性能，700℃ 时，电池的最大输出功率为 205mW/cm²。

[0047] 本实施例采用的是分别形成粗糙电解质层和致密电解质层的方法，使得制备的粗糙电解质层与致密电解质层的结合更加紧密。

[0048] 以上所述实施例仅仅是本发明的优选实施方式描述，并非对本发明的范围进行限定，在不脱离本发明设计精神的前提下，本领域普通技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进，均应落入本发明的权利要求书确定的保护范围内。

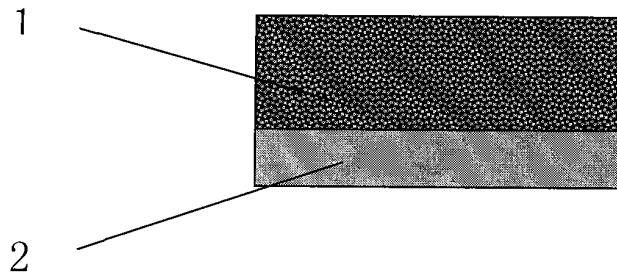


图 1

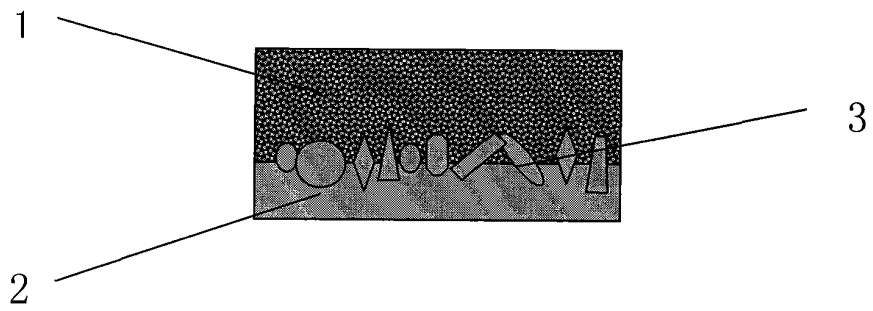


图 2

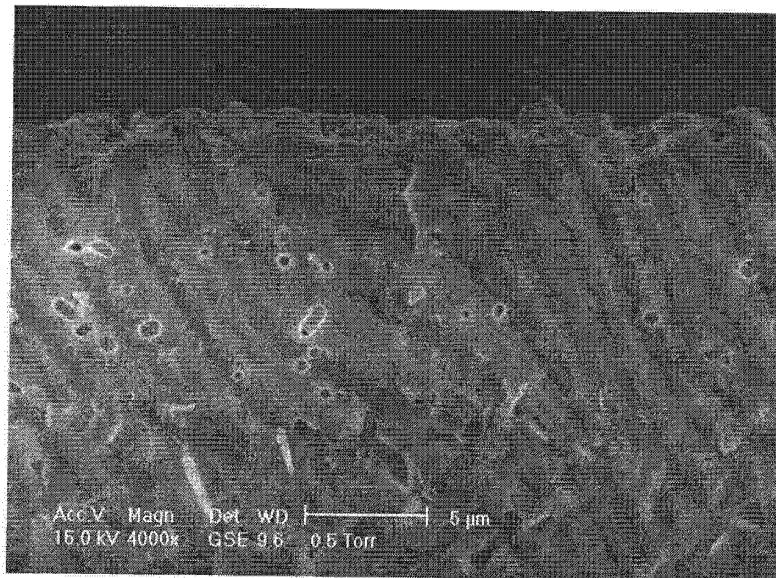


图 3