



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105531860 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201480046903. 1

代理人 常海涛 高钊

(22) 申请日 2014. 08. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 8/12(2016. 01)

2013-175552 2013. 08. 27 JP

H01M 4/90(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 02. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/070582 2014. 08. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/029713 JA 2015. 03. 05

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 东野孝浩 真岛正利 水原奈保

平岩千寻

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

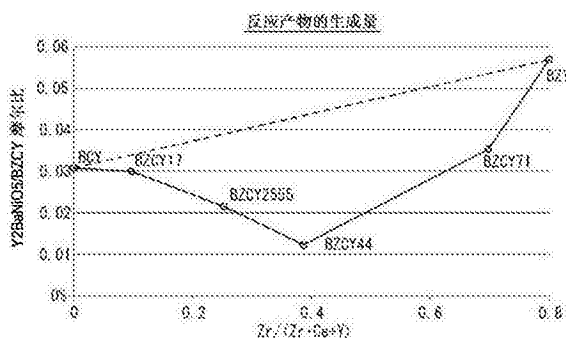
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

燃料电极用电极材料、固体电解质-电极层叠体、固体电解质-电极层叠体的制造方法以及燃料电池

(57) 摘要

本发明廉价地提供了一种燃料电极用电极材料,该电极材料具有对CO₂的抗性并且能够形成具有高发电性能的燃料电池。该燃料电极用电极材料能够用于形成包括质子传导性固体电解质层的燃料电池的燃料电极,该电极材料包含:钙钛矿型固体电解质组分和镍(Ni)催化剂组分;钡组分、锆组分、铈组分和钇组分作为所述固体电解质组分;并且以摩尔比计算,所述固体电解质组分中的锆组分与铈组分的混合比设为1:7至7:1。



1. 一种燃料电池用电极材料,该电极材料构成了包括质子传导性固体电解质层的燃料电池的燃料电池,该电极材料包含:

钙钛矿型固体电解质组分和镍(Ni)催化剂组分,

其中所述固体电解质组分包含钡组分、锆组分、铈组分和钇组分;并且

以摩尔比计算,所述固体电解质组分中的锆组分与铈组分的混合比为1:7至7:1。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极材料,其中相对于总体积而言,所述镍(Ni)催化剂组分的含量为40体积%至80体积%。

3. 一种固体电解质-电极层叠体,其是通过整体烧结固体电解质层和燃料电池而形成的,

其中所述燃料电池由根据权利要求1或2所述的燃料电池用电极材料形成;并且

所述固体电解质层包含钇掺杂的钡酸钇(BCY)、钇掺杂的锆酸钇(BZY)、或这些材料的固溶体。

4. 根据权利要求3所述的固体电解质-电极层叠体,其中所述固体电解质层由与所述燃料电池用电极材料中的固体电解质组分相同的组分构成。

5. 一种制造根据权利要求3或4所述的固体电解质-电极层叠体的方法,该方法包括以下步骤:

燃料电池成形步骤,其中通过使所述燃料电池用电极材料成形,从而形成燃料电池成形体;

固体电解质沉积步骤,其中使固体电解质材料沉积在所述燃料电池成形体的一个表面上;和

烧结步骤,其中对其上沉积有所述固体电解质材料的所述燃料电池成形体进行烧结。

6. 一种燃料电池,其包括由根据权利要求1所述的燃料电池用电极材料形成的燃料电池。

燃料电极用电极材料、固体电解质-电极层叠体、固体电解质-电极层叠体的制造方法以及燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体氧化物型燃料电池中的燃料电极用电极材料。更具体地说，本发明涉及一种燃料电极用电极材料、利用该材料形成的固体电解质-电极层叠体、制造该固体电解质-电极层叠体的方法以及燃料电池，其中，该电极材料构成了包括具有质子传导性的固体电解质层的燃料电池的燃料电极。

背景技术

[0002] 固体氧化物型燃料电池(以下称为“SOFC”)包括固体电解质-电极层叠体，其中燃料电极和空气电极布置在固体电解质层的两侧。

[0003] 作为构成SOFC中的固体电解质层的材料，已知的有钇掺杂的铈酸钡(以下称为“BCY”)和钇掺杂的锆酸钡(以下称为“BZY”)，它们是钙钛矿型氧化物。这些固体氧化物在中低温下(不高于700℃)具有良好的质子传导性，因而被视为是有望用于在中低温下运行的SOFC的电极材料。

[0004] 通常通过将催化剂组分添加至构成固体电解质层的固体氧化物中来形成SOFC的燃料电极。将贵金属(如铂)用作催化剂组分，这导致了制造成本增加的问题。为了避免这个问题，可以使用便宜的镍(Ni)作为催化剂。

[0005] 此外，为了降低固体电解质层中的离子传导性阻抗，期望的是尽可能降低固体电解质层的厚度。然而，当形成薄的固体电解质层时，固体电解质层的强度降低，这会在生产过程和使用当中引发一些问题。因此，在许多情况下，采用了具有这样的结构(阳极支撑结构)的固体电解质-电极层叠体，其中固体电解质层形成在厚形成的燃料电极的表面上，从而确保作为层叠体的强度。

[0006] 为了制造固体电解质-电极层叠体，可以采用这样一种方法，其中将固体电解质粉末薄薄地涂布在燃料电极粉末成形体上，将得到的层叠体进行烧制，从而整体形成固体电解质-燃料电极层叠体，然后在其上形成空气电极。

[0007] 专利文献1：日本未审查专利申请公开No.2005-19041

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 在其中BCY用作固体电解质材料并且向BCY中添加作为催化剂组分的Ni的燃料电极中，电解质材料很可能通过与CO₂反应而被分解，因此不能够确保所需的耐久性。因此，存在的问题在于无法使用包含CO₂的气体(如重整气)作为燃料。

[0010] 为了避免上述问题，可以使用由贵金属构成的氢分离膜，然而，其会造成制造成本增加的问题。

[0011] 另一方面，其中将BZY用作固体电解质材料并且向BZY中添加作为催化剂组分的Ni的燃料电极相对于CO₂是稳定的。然而，当在使用其中向BZY中添加作为催化剂的Ni的燃料

电极材料时,存在的问题是燃料电池的发电性能降低。

[0012] 特别地,对于具有这样的阳极支撑结构的燃料电池,其发电性能通常比理论上预期的低,其中该阳极支撑结构是通过这样的方式获得的:将燃料电极用粉末材料压缩成形为预定的厚度,从而形成成形体,将作为固体电解质材料的BZY粉末涂布到该成形体的表面上,然后进行一体化烧结。

[0013] 虽然发电性能降低的详细原因尚未明确,然而经证实:添加到电极层的Ni与燃料电极中的BZY以及其邻接的电解质层发生作用,从而生成反应产物。据推测该反应使得BZY中的组分流出现,并降低了BZY的传导性,或者反应产物本身阻碍了导电性和离子传导性。

[0014] 为了解决上述问题而构思了本发明,本发明的目的在于提供一种燃料电极用电极材料,其中该电极材料能够确保对CO₂的抗性(CO₂resistance),并且不会降低燃料电极的导电性或固体电解质层的离子传导性。

[0015] 问题的解决手段

[0016] 根据本发明的一个实施方案,提供了一种燃料电极用电极材料,该电极材料构成了包括质子传导性固体电解质层的燃料电池的燃料电极,该电极材料包含钙钛矿型固体电解质组分和镍(Ni)催化剂组分,其中所述固体电解质组分包含钡组分、锆组分、铈组分和钇组分,并且以摩尔比计算,所述固体电解质组分中的锆组分与铈组分的混合比设为1:7至7:1。

[0017] 发明的有益效果

[0018] 本发明能够提供一种燃料电极用电极材料,其中该电极材料具有对CO₂的抗性并且不会降低燃料电极的导电性或固体电解质层的离子传导性。

附图说明

[0019] [图1]图1是示出了根据本发明实施方案的固体电解质-电极层叠体的结构的截面图。

[0020] [图2]图2是示出了与BCY和BZY的混合比的变化相关的固体电解质分解率的变化图。

[0021] [图3]图3是示出了与BCY和BZY的混合比的变化相关的反应产物的生成量的变化图。

[0022] [图4]图4示出了当通过将镍和BZY混合而形成燃料电极时,反应产物的检测数据。

[0023] [图5]图5示出了当通过将镍和BCY混合而形成燃料电极时,反应产物的检测数据。

[0024] [图6]图6示出了当通过将镍与BZY和BCY的复合材料混合而形成燃料电极时,反应产物的检测数据。

[0025] [图7]图7是燃料电池的单电池的示意性截面图。

[0026] [图8]图8是利用图7所示的燃料电池的单电池而制造的燃料电池的示意性截面图。

[0027] [图9]图9是示出了图8所示的燃料电池的性能的曲线图。

具体实施方式

[0028] [本发明实施方案的概述]

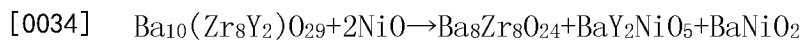
[0029] 根据本发明的一个实施方案,提供了一种燃料电池用电极材料,该电极材料构成了包括质子传导性固体电解质层的燃料电池的燃料电池,该电极材料包含:钙钛矿型固体电解质组分和镍(Ni)催化剂组分,其中所述固体电解质组分包含钡组分、锆组分、铈组分和钇组分;并且以摩尔比计算,所述固体电解质组分中的锆组分与铈组分的混合比设为1:7至7:1。

[0030] 据发现,在由BCY和BZY的复合物形成的固溶体(以下简称为BZCY)中,不仅赋予了该固溶体BZY的对CO₂的抗性,而且还改善了BZY存在的发电性能降低的问题。

[0031] 通过烧制由BCY和BZY的复合物所形成的材料制成的成形体,形成了固溶体。该固溶体的稳定性高于单一的BCY和单一的BZY的稳定性,因此据推测对CO₂的抗性得以提高。

[0032] 采用Ni催化剂的BZY燃料电池由BZY粉末和NiO粉末的粉末混合物构成,并且据信,在烧制过程中,发生了如下反应:

[0033] (反应式1)



[0035] BaY₂NiO₅被视为是具有高电阻的材料,并且钇组分和钡组分从BZY中流出。出于这个原因,据推测燃料电池和电解质的导电性降低。

[0036] 据发现,在通过烧制由BCY和BZY的复合材料而形成的燃料电池中,抑制了BaY₂NiO₅的形成。还发现,对于包括该燃料电池的燃料电池,其发电性能高于包括通过向BZY中添加Ni而形成的现有燃料电池的燃料电池。

[0037] 优选地,以摩尔比计算,BCY与BZY的混合比设定为使锆组分与铈组分的混合比为1:7至7:1。

[0038] 以摩尔比计算,当锆组分与铈组分的混合比小于1:7时,即以摩尔比计,锆组分相对于铈组分的混合量小于1/7时,不能够确保对CO₂的抗性。另一方面,以摩尔比计算,当锆组分与铈组分的混合比大于7:1时,即以摩尔比计算,锆组分相对于铈组分的混合量超过7倍时,不能充分抑制BaY₂NiO₅的产生量。

[0039] 更优选地,以摩尔比计算,将固体电解质组分中锆组分与铈组分的混合比设定为2.5:5.5至7:1。以摩尔比计算,通过将锆组分与铈组分的混合比设定为2.5:5.5以上,即以摩尔比计算,通过将锆组分相对于铈组分的混合量设定为2.5/5.5以上,能够确保足够高的对CO₂的抗性。

[0040] 对于镍催化剂的添加量没有特别的限制,只要能够实现所需的催化剂性能即可。相对于总体积而言,Ni催化剂组分的含量优选设定为40体积%至80体积%。

[0041] 当Ni催化剂组分的混合量小于40体积%时,不能实现足够的催化功能,并且燃料电池的性能会降低。另一方面,当Ni组分的添加量超过80体积%时,在燃料电池的氢还原过程中,收缩增加,热膨胀系数之间的差异增大。因此,在电解质-燃料电池界面处可能发生剥离。

[0042] 根据本实施方案的燃料电池用电极材料不仅可应用于成形前的燃料电池用粉末材料,而且还可应用于经过烧制的单一燃料电池以及固体电解质-电极层叠体。

[0043] 对于固体电解质-电极层叠体中的固体电解质层所用的材料没有特别的限制。优选使用这样的复合材料,该复合材料包含与构成燃料电池的材料相同种类的材料、或者包含具有与构成燃料电池的材料相同组成的材料。

[0044] 即,在通过一体化烧结固体电解质层和燃料电极而形成的固体电解质-电极层叠体中,燃料电极由燃料电极用材料形成,并且固体电解质层可以包含钇掺杂的铈酸钡(BCY)、钇掺杂的锆酸钡(BZY)、或这些材料的固溶体。在这种情况下,固体电解质和电极层之间的亲和性增加,并且可以充分地获得上述有利效果。

[0045] 此外,固体电解质层优选由与上述燃料电极用材料中的固体电解质组分相同的组分构成。

[0046] 对于固体电解质-电极层叠体的制造方法没有特别限制。例如,固体电解质-电极层叠体可以通过以下方法制造,该方法包括:燃料电极成形步骤,其中通过使燃料电极用材料成形,从而形成燃料电极成形体;固体电解质沉积步骤,其中使固体电解质材料沉积在所述燃料电极成形体的一个表面上;和烧结步骤,其中对其上沉积有所述固体电解质材料的所述燃料电极成形体进行烧结。

[0047] 在采用所述燃料电极用材料的情况下,能够解决上述阳极支撑结构的问题。

[0048] 根据本发明的另一实施方案,提供了一种燃料电池,其包括由燃料电极用材料形成的燃料电极。根据该实施方案,能够提供这样一种燃料电池,其展示出了对CO₂的抗性,并且不会降低燃料电极的导电性或者电解质层的离子传导性。

[0049] [本发明实施方案的详述]

[0050] 以下将详细描述本发明的实施方案。

[0051] 图1是示出了根据本发明实施方案的固体电解质-电极层叠体的结构的截面图。固体电解质-电极层叠体11包括燃料电极2、电解质层1和空气电极3。

[0052] [固体电解质的制造]

[0053] 关于根据实施方案的固体电解质,将碳酸钡、氧化锆、氧化铈和氧化钇粉末以预定的比例混合,使用球磨机将混合物粉碎并捏合,然后进行单轴压缩成形,由此形成圆盘状成形体。随后,在1,600°C下进行烧制10小时以引发固相反应,由此形成圆盘状固体电解质。随后,使用粉碎机将圆盘状固体电解质粉碎,然后使用球磨机进行粉碎并捏合,从而得到固体电解质粉末。通过改变氧化锆和氧化铈的混合量,获得以下固体电解质。需注意的是:在附图的曲线图中所示出的样品的组成也如下所示:

[0054] BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BCY)

[0055] BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BZCY17)

[0056] BaZr_{0.25}Ce_{0.55}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BZCY2555)

[0057] BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BZCY44)

[0058] BaZr_{0.7}Ce_{0.1}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BZCY71)

[0059] BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}(以下称为BZY)

[0060] [对CO₂的抗性的验证实验]

[0061] 在100%二氧化碳气体的气氛中,在600°C下将各固体电解质粉末处理2小时,随后测定各固体电解质的分解率。关于分解率,基于热处理后的XRD衍射结果,采用RIR方法(参考强度比方法),由各物质所确定的参考强度比和峰强度比来计算原始固体电解质和BaCO₃的质量比,并且由产生的BaCO₃的量和固体电解质的剩余量之比来计算分解率。

[0062] 图2示出了各固体电解质的分解率。由图2显而易见的是,在BCY中,电解质层100%分解,而在BZCY2555中,分解率降低至大约18%。此外,发现当锆组分的混合量超过10摩

尔%时,对CO₂的抗性得以提高。这个结果表明,为了提高对CO₂的抗性,优选以这样的方式混合材料,使得相对于固体电解质组分中的锆组分、铈组分和钇组分的总量,锆组分的混合量超过10摩尔%。在这种情况下,由于钇组分的混合比在BCY和BZY中是相同的,因此以摩尔计,锆组分与铈组分的混合比超过1:7。

[0063] [具有阳极支撑结构的固体电解质-电极层叠体的制造]

[0064] 以使各固体电解质材料包含70体积%的Ni作为催化剂组分的方式,将NiO添加到各固体电解质材料中,并将各固体电解质材料混合,利用球磨机进行粉碎捏合,然后进行单轴压缩成形,由此形成构成燃料电极的圆盘状成形体。将得到的成形体在1,000°C下进行暂时烧结,通过丝网印刷将BCY糊剂涂布至成形体的一侧,并在750°C下除去粘结剂,接着在1,400°C下进行一体化烧结。由此获得了固体电解质-燃料电极层叠体。接下来,将用于形成空气电极的镧钴-氧化铈系材料(LSFC)涂布到固体电解质层的表面上,随后在1,000°C下进行烧结。以这种方式,制造了固体电解质-电极层层叠体11。需要注意的是,表示样品的符号与在上述对CO₂的抗性的验证实验中所使用的那些符号相同。

[0065] [反应产物的生成量的检测]

[0066] 利用X射线衍射法(XRD),对各燃料电极的产物进行组分分析。

[0067] (测量条件)

[0068] 使用的X射线:Cu-K α 辐射

[0069] 线焦点:45kV 40mA

[0070] θ -2 θ 扫描:2 θ =10°至80°

[0071] 步长:0.03°

[0072] 计算时间:1秒

[0073] 图4至6中示出了部分X射线衍射数据。图4示出了通过向BZY中添加作为催化剂组分的Ni而形成的燃料电极的测量数据。图5示出了通过向BCY中添加作为催化剂组分的Ni而形成的燃料电极的测量数据。图6示出了通过向BCZY44中添加作为催化剂组分的Ni而形成的燃料电极的测量数据。从这些数据中显而易见的是,在BZCY44中,BaY₂NiO₅的生成量小于BZY和BCY中的BaY₂NiO₅的生成量。

[0074] 使用各个样品的X射线衍射数据,绘制图3所示的曲线图。在图3中,由质量比和各混合物质的式量来计算摩尔比,纵轴表示通过将反应产物BaY₂NiO₅的摩尔百分比除以各BZCY的摩尔百分比而获得的数值(摩尔比),横轴表示BZCY的组成(锆组分的混合量相对于锆组分、铈组分和钇组分的总量的重量比)。

[0075] 从图3中可清楚地看出,在横轴的中间部分,反应产物BaY₂NiO₅的生成量降低。即,与通过向BCY或BZY中添加Ni催化剂而形成燃料电极的情况相比,反应产物BaY₂NiO₅的生成量降低,并且远远低于由材料混合比而预期的产量的变化(由虚线所示)。

[0076] 此原因据推测为固溶体的形成使钙钛矿相稳定,从而降低了反应性。

[0077] [燃料电池的制造]

[0078] 如图7所示,设置有燃料电极的固体电解质-电极层叠体包括:电解质层1、燃料电极2和空气电极3,其中该燃料电极是通过向BZCY44中添加Ni而形成的。在燃料电极2和空气电极3的表面上设置由铂网形成的集电体4和5,从而制造了图8中所示的燃料电池。作为比较例,使用了具有通过向BZY中添加Ni而形成的燃料电极的固体电解质-电极层叠体。

[0079] 燃料电池10包括支撑在管状容器12的中间部的固体电解质-电极层叠体11,用于使燃料气体作用于固体电解质-电极层叠体11的一侧的流路13和14,以及能够使空气作用于另一侧的流路15和16。铂网4和5分别连接至延伸到外部的引线17和18。由测量仪器(未示出)测定引线17和18之间的电流值和电压值。

[0080] 在燃料电池10中,使作为燃料气体的氢气以100cc/min流至燃料电极并作用于其上,并使空气以100cc/min流至阴极并作用于其上。在使用由BZCY形成的燃料电极的情况中,测量在700°C下运行时的发电性能;并且在使用由BZY形成的燃料电极的情况中,测量在750°C下运行时的发电性能。

[0081] 如图9所示,在包括根据本实施方案的由BZCY形成的燃料电极的固体电解质-电极层叠体中,获得的发电性能为110mW/cm²。与之相比,在利用BZY形成燃料电极的情况中,获得的发电性能仅为23mW/cm²。

[0082] 由图2显而易见的是,为了确保对CO₂的抗性,以摩尔比计,优选将构成燃料电极的固体电解质组分中的锆组分的量设定为超过铈组分的量的1/7。另一方面,为了通过抑制与Ni催化剂组分间的反应而确保发电性能,以摩尔比计,优选将构成燃料电极的固体电解质组分中的锆组分的量设定为小于铈组分的量的7倍。即,以摩尔比计,通过将构成燃料电极的固体电解质组分中的锆组分与铈组分的混合比设定为1:7至7:1,能够获得同时具有对CO₂的抗性和高发电性能的燃料电极用电极材料。

[0083] 在此所公开的实施方案在各个方面是说明性的,而非限制性的。本发明的范围并非局限于上述实施方案,而是旨在由随附权利要求所确定,并且包括与权利要求同等的含义和范围内的所有变形。

[0084] 工业实用性

[0085] 本发明能够廉价地提供一种燃料电极用电极材料,该电极材料具有对CO₂的抗性,并能够形成具有高发电性能的燃料电池。

[0086] 参考符号列表

[0087] 1 电解质层

[0088] 2 燃料电极

[0089] 3 空气电极

[0090] 4 铂网

[0091] 5 铂网

[0092] 10 燃料电池

[0093] 11 固体电解质-电极层叠体

[0094] 12 管状容器

[0095] 13 流路(燃料气体)

[0096] 14 流路(燃料气体)

[0097] 15 流路(空气)

[0098] 16 流路(空气)

[0099] 17 引线

[0100] 18 引线

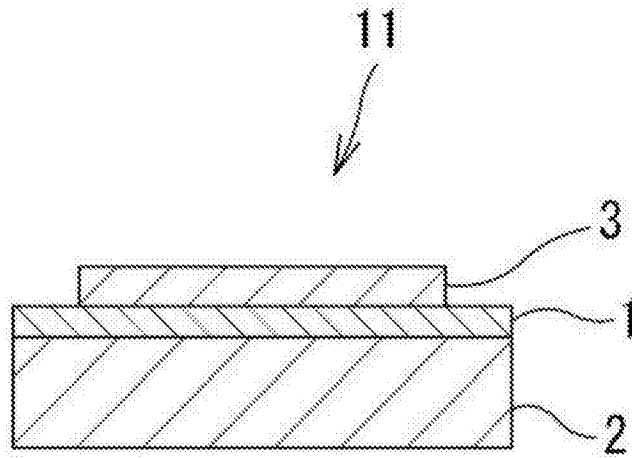


图1

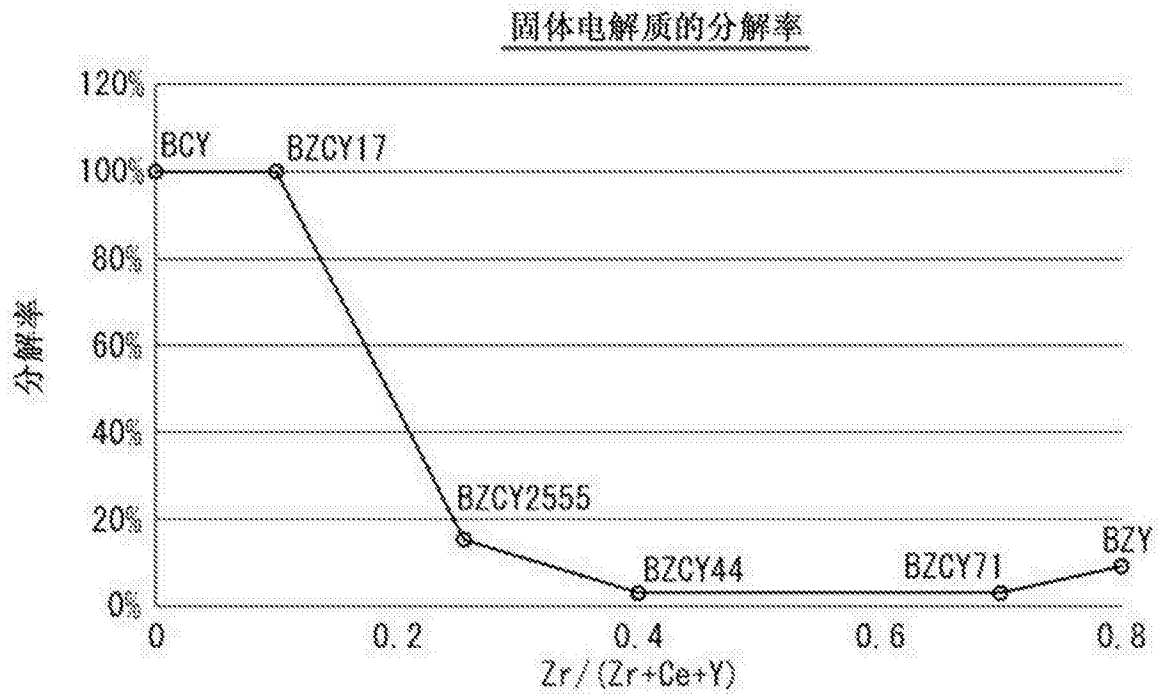


图2

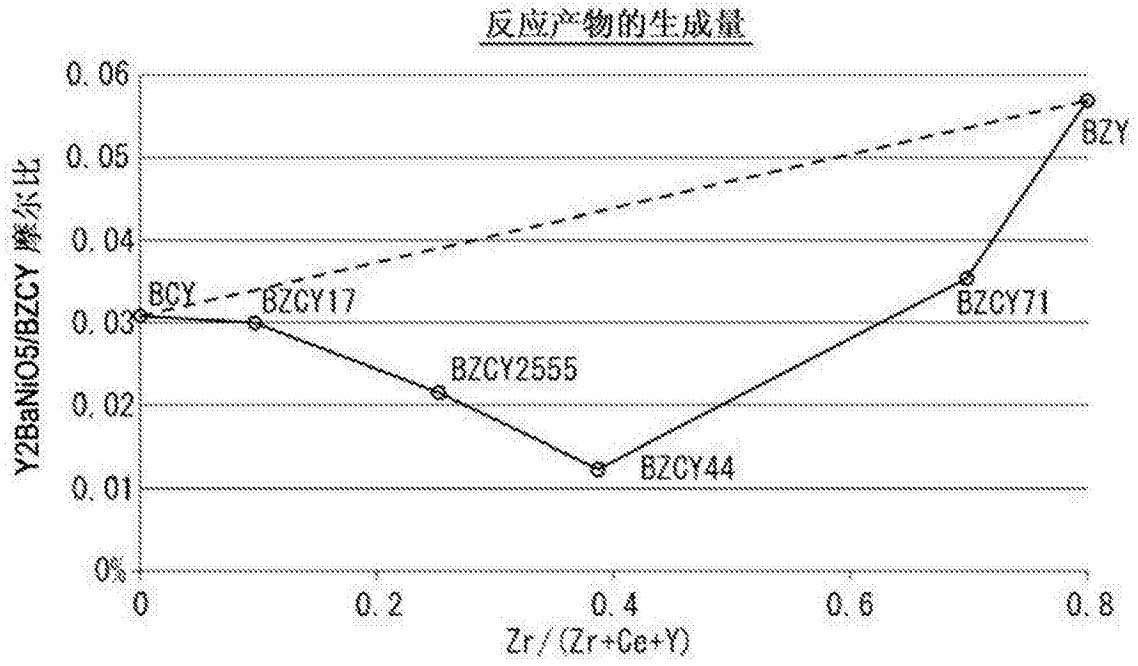


图3

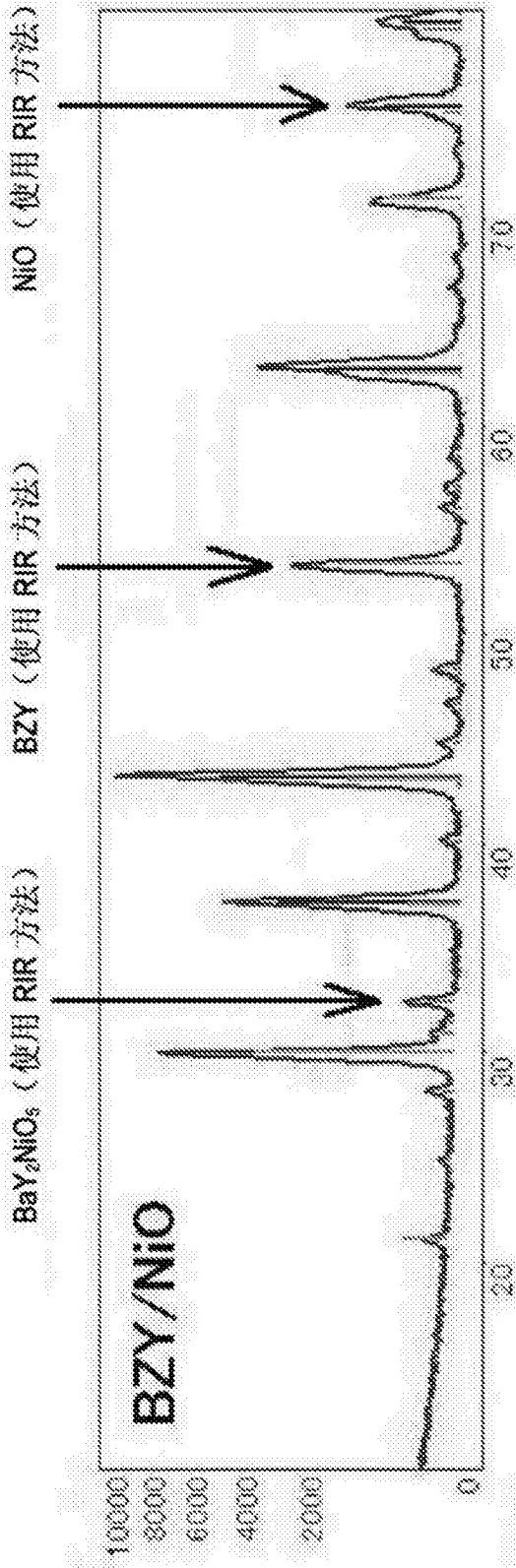


图4

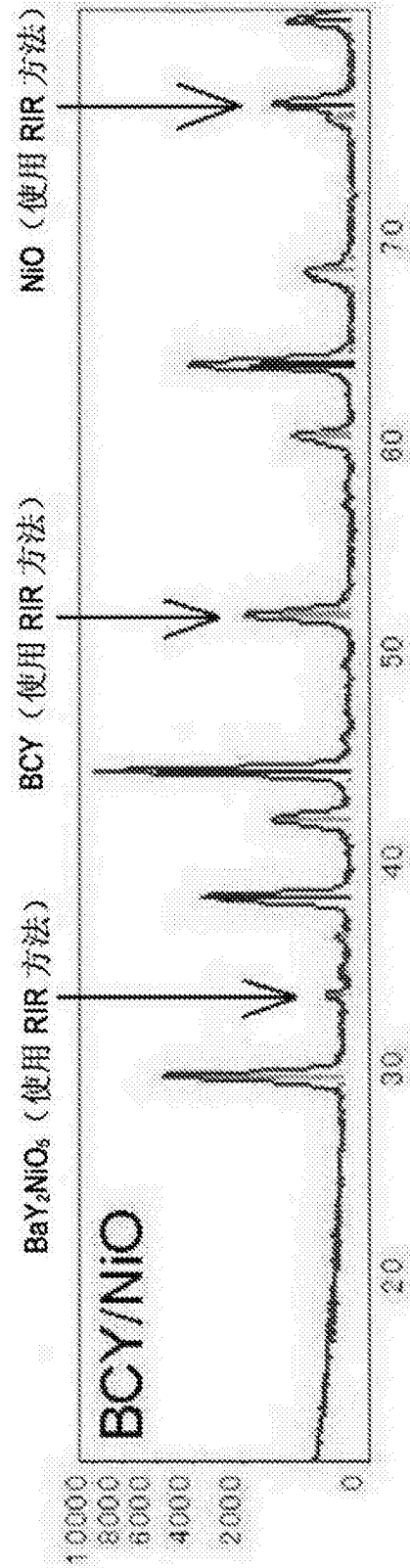


图5

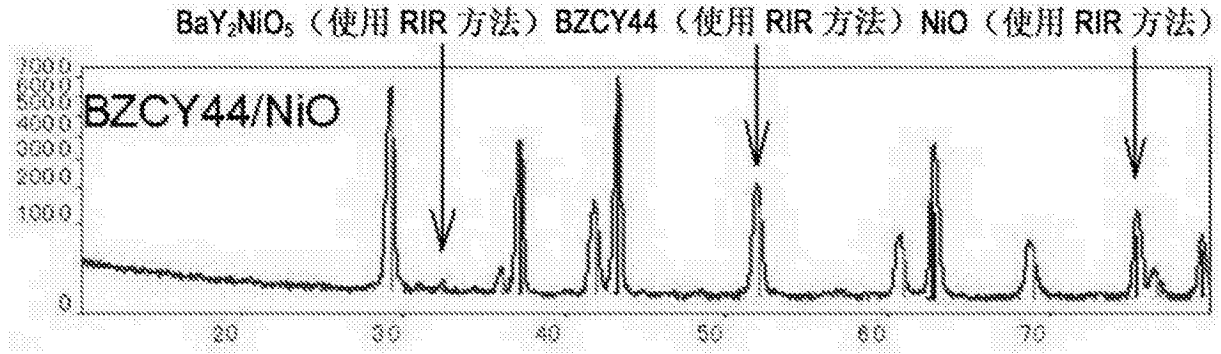


图6

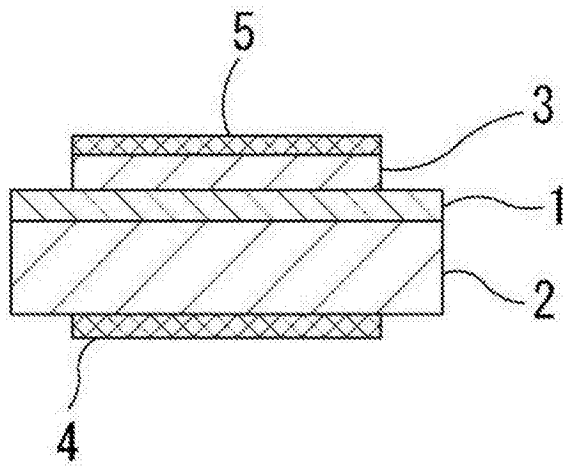


图7

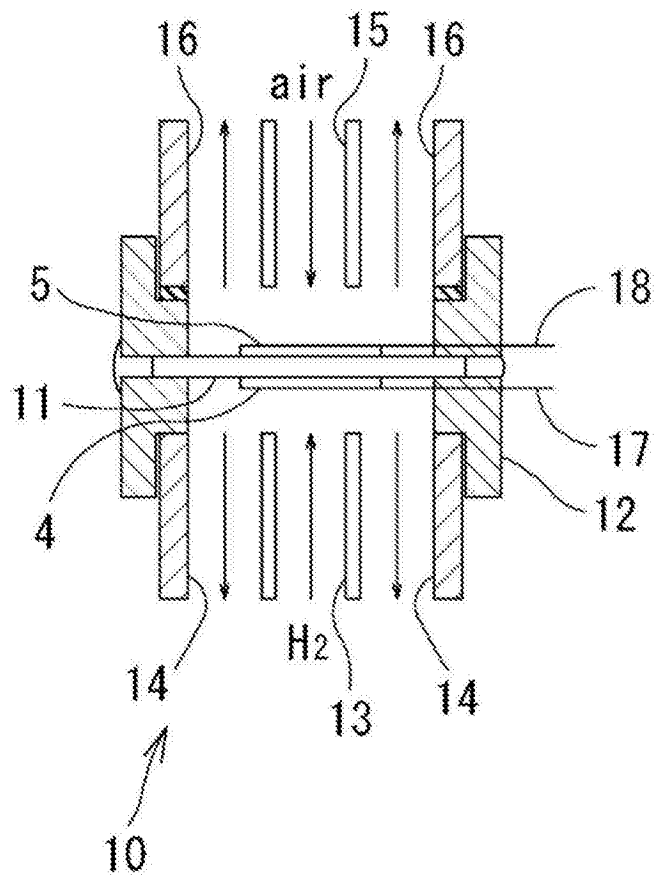


图8

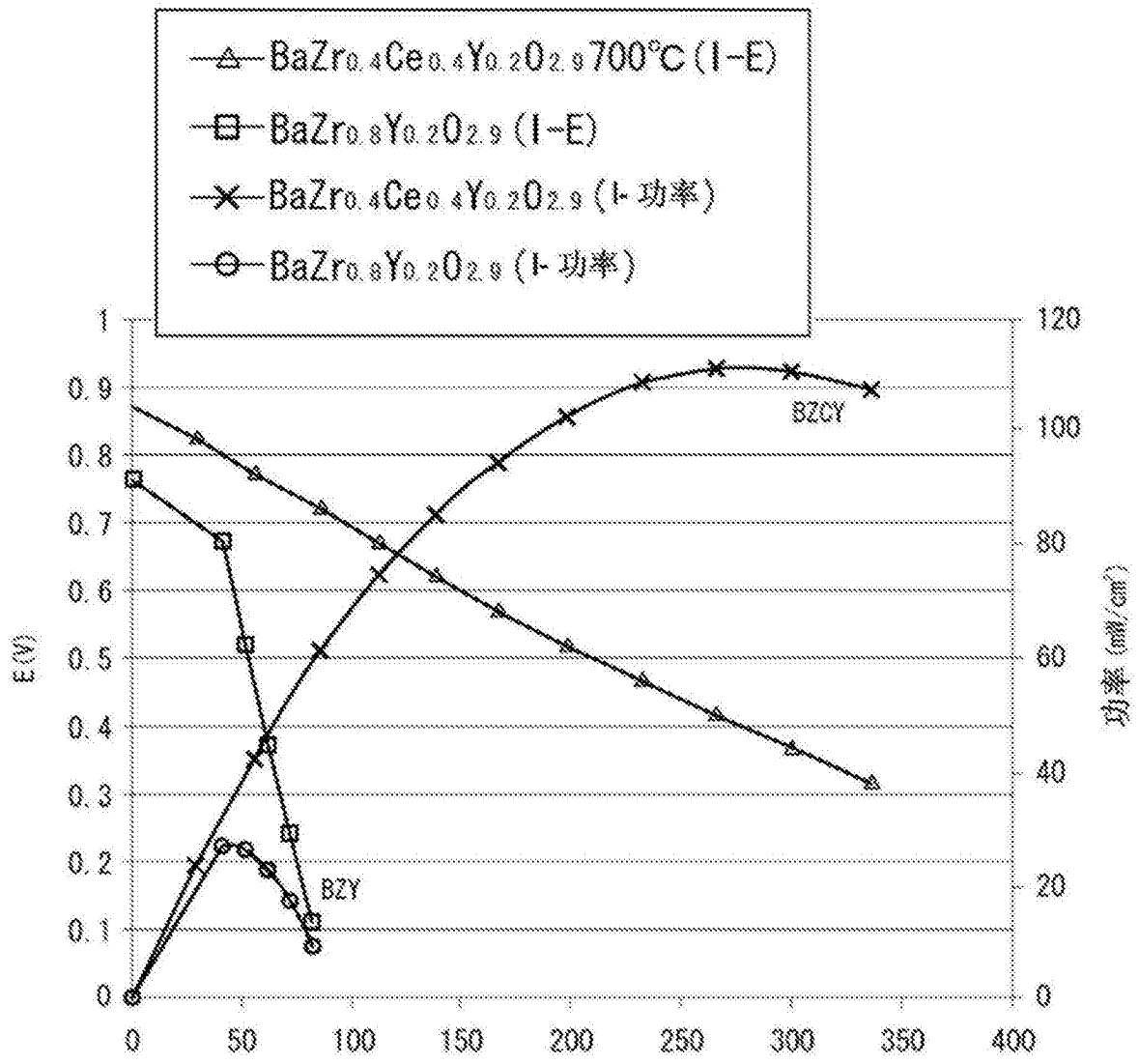


图9