



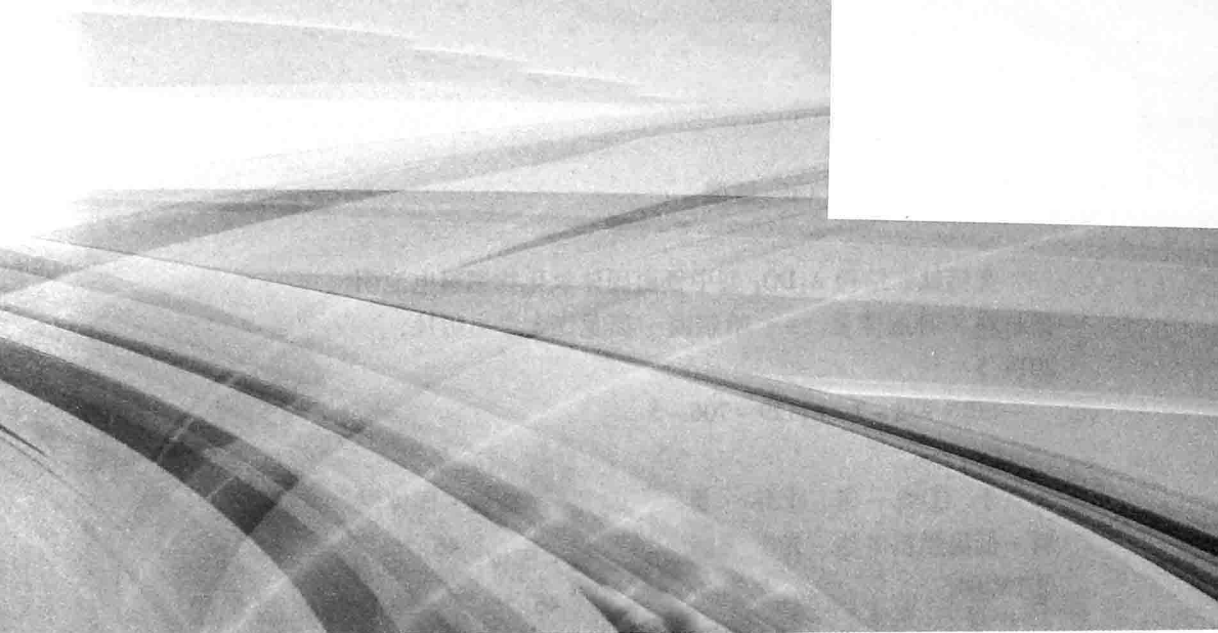
类钙钛矿结构 A_2BO_4 型

中低温固体氧化物燃料电池阴极材料

孙丽萍◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



类钙钛矿结构 A_2BO_4 型 中低温固体氧化物燃料电池阴极材料

孙丽萍◇著

图书在版编目(CIP)数据

类钙钛矿结构 A_2BO_4 型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料 / 孙丽萍著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2014.5

ISBN 978-7-81129-706-5

I. ①类… II. ①孙… III. ①钙钛矿型结构-固体燃料-低温燃料电池-光电阴极材料 IV. ①TM911.46
②TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 040722 号

类钙钛矿结构 A_2BO_4 型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料
LEIGAITAIKUANG JIEGOU A_2BO_4 XING ZHONGDIWEN GUTI YANGHUAWU RANLIAO
DIANCHI YINJI CAILIAO
孙丽萍 著

责任编辑 张永生 李 卉
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 × 1000 1/16
印 张 20.75
字 数 279 千
版 次 2014 年 5 月第 1 版
印 次 2014 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-706-5
定 价 48.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

当今能源和环境问题已经成为制约经济发展的主要因素。传统的能源利用方式由于资本投入大、产出经济效益小、环境污染大等缺点,已经不再适应经济的可持续发展和人与自然和谐发展的要求。燃料电池具有能源利用效率高、环境污染小的特点,因此成为目前人们研究的热点技术。各种燃料电池中,固体氧化物燃料电池(SOFC)具有较高的能量转化效率,它采用全固体结构,主要组件由稀土氧化物等陶瓷材料构成,无须贵金属作催化剂,成本低廉,具有极好的长期稳定性,且可以直接使用各种传统碳基作为燃料,很容易与现有能源供应系统兼容。SOFC 是解决当前我国乃至世界能源问题的最经济实用的途径之一。通过长期研究和发展,SOFC 的电解质、阴极、阳极等关键材料的核心技术已经被突破并初步具备了产业化发展的基础。然而 SOFC 的应用也受到很多问题的限制,最重要的是其较高的操作温度所带来的一系列问题:如电池长时间在高温下工作,易造成电极材料烧结致密化;电极材料与电解质材料发生扩散反应;电池密封困难等不良效果,均导致电池性能衰减。由于电池操作温度降低能够引起电极活性迅速下降,阴极材料的性能影响着整个电池体系的性能优劣,因此开发高性能的中低温阴极材料是目前人们研究的主要任务。 A_2BO_4 型复合氧化物具有合适的热膨胀系数,能较好地与 CGO、LSGM 等中温 SOFC 电解质材料相匹配,在 $600 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有比 LSCF 体系更优良的氧表面交换性能和氧离子迁移能力,很有希望成为中低温 SOFC 的新型阴极材料。

本书围绕类钙钛矿结构 A_2BO_4 型复合氧化物阴极材料,讲述了不

同组成以及不同形貌的 A_2BO_4 型阴极材料对电极性能的影响以及与阴极反应机理的关联,同时提供了材料的结构、性能、制备工艺及开发设计等信息,并且给出了大量的参考文献。本书适合于固体电化学领域的研究人员参考阅读。作者近年来一直从事固体氧化物燃料电池相关材料的开发与应用,参与了《纳米材料电化学》一书的编译。由于作者知识水平仍然有限,书中难免出现纰漏与错误,为此表示歉意,希望广大读者给予批评指正。

孙丽萍

2013年10月11日

目 录

第 1 章 燃料电池简介	1
1.1 燃料电池的发展	1
1.2 燃料电池的定义	2
1.3 燃料电池的优点	4
1.4 燃料电池存在的问题	7
1.5 固体氧化物燃料电池	7
参考文献	21
第 2 章 A_2BO_4 型材料的结构性能特点、制备与表征 测试方法	27
2.1 A_2BO_4 型材料的结构特征	27
2.2 A_2BO_4 型化合物的性质	30
2.3 A_2BO_4 型复合氧化物的制备方法	39
2.4 结构性能表征与电化学测试方法	41
参考文献	49
第 3 章 Cu 系 K_2NiF_4 型阴极材料	53
3.1 Cu 系 A_2BO_4 型材料概述	53
3.2 Ce 掺杂 Cu 系 A_2BO_4 型阴极材料的制备	55
3.3 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($Ln = La, Nd, Sm$) 阴极材料的表征 与性能测试	56
3.4 Sr 掺杂 Cu 系 A_2BO_4 型阴极材料的制备	78

3.5	$\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) 复合氧化物的表征 与性能测试	79
	参考文献	98
第4章	Cu 系 K_2NiF_4 结构复合阴极材料	101
4.1	复合阴极材料概述	101
4.2	$\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ (SCC) 复合电极的制备	103
4.3	SCC - CGO 复合电极的表征与电化学性能研究	104
4.4	SCC - Ag 复合电极的表征与性能测试	115
4.5	$\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ (NSC007) 复合阴极的 制备与性能研究	127
4.6	NSC - CGO 复合阴极材料的表征与性能测试	128
4.7	NSC - Ag 复合阴极材料的表征与性能测试	139
	参考文献	147
第5章	Mn 系 K_2NiF_4 结构阴极材料	149
5.1	Mn 系 K_2NiF_4 结构阴极材料概述	149
5.2	$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ 阴极材料的制备	151
5.3	$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnO}_4$ 阴极材料的表征与性能测试	151
5.4	$\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ 材料的制备	164
5.5	$\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ 材料的表征与性能研究	164
	参考文献	186
第6章	静电纺丝技术与一维纳米材料简介	189
6.1	一维纳米材料	189
6.2	一维纳米材料制备方法	190
6.3	静电纺丝法简介	199
6.4	静电纺丝技术的研究热点	201
6.5	一维纳米材料在能源领域应用	203

参考文献	209
第 7 章 K_2NiF_4 结构一维纳米氧化物纤维阴极材料	223
7.1 一维无机纳米氧化物材料概述	223
7.2 La_2CuO_4 纳米纤维的形貌调控及其电化学性质研究 ...	225
7.3 $Nd_{1.93}Sr_{0.07}CuO_4$ 纳米纤维的制备与性能研究	252
7.4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 纳米纤维的合成与电化学性质研究	263
7.5 $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_4$ (LSN) 纳米纤维电极的制备与电化学 性质研究	275
参考文献	282
第 8 章 Cu 系与 Ni 系 K_2NiF_4 结构复合纳米纤维 阴极材料	285
8.1 无机纳米复合纤维概述	285
8.2 $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4 - CGO$ (LSCO - CGO) 复合 纤维的制备、表征与性能研究	289
8.3 $La_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4 - Ag$ (LSCO - Ag) 复合阴极的制备 与电化学性质研究	297
参考文献	318

第 1 章 燃料电池简介

1.1 燃料电池的发展

燃料电池的历史可以追溯到 19 世纪,确切地说始于 1839 年英国格罗夫(Grove W.)的研究。格罗夫在使用两个铂电极电解硫酸时发现,析出的气体(氢和氧)具有电学活性,并在两极产生约 1V 的电势差。1894 年,奥斯特瓦尔德(Ostwald W.)从热力学理论上证实,燃料的低温电化学氧化优于其高温燃烧,电化学电池的能量转换效率高于热机,这主要是热机的效率受卡诺(Carnot)循环限制,而燃料电池的效率不受卡诺循环限制。

20 世纪初,人们就期望将化石燃料的化学能直接转变为电能。一些杰出的物理化学家,如能斯特(Nernst)、哈柏(Harber)等,对碳-氧燃料电池做了许多努力,但他们的研究受到了当时材料技术水平的限制。1920 年以后,由于在低温材料性能研究方面的成功,对气体扩散电极的研究重新开始了。1933 年,鲍尔(Baur)设想了一种电化学系统:在室温下,用碱性电解质,以氢为燃料,对包括多孔电极在内的碱式电极系统进行了研究。20 世纪 50 年代,培根(Bacon F.)成功地开发了多孔镍电极,并制造了第一个千瓦级碱性燃料电池系统。培根的研究成果成为后来美国宇航局(NASA)阿波罗(Apollo)计划中燃料电池的基础。1958 年,布劳尔斯(Broers)改进了熔融碳酸盐燃料电池系统,并使电池获得了较长的预期寿命。

到了 70 年代中期,燃料电池技术的发展出现了新动向。当时已在空间应用方面达到最高研究水平的碱性燃料电池,由于磷酸燃料电池的广泛研究和开发而逐步被取代,因为磷酸燃料电池更适用于燃料电池发电站。与此同时,由于碳氢化合物是首选燃料,还必须开发重整技术,因此磷酸燃料电池的功率已达到兆瓦级,寿命也已达到实用要求。

由于电能和热能具有高效率的特点,80 年代的熔融碳酸盐和 90 年代固体氧化物燃料电池都得到了快速发展,但使用寿命短仍然是高温燃料电池必须解决的难题。

燃料电池在 90 年代最大的突破是质子交换膜燃料电池的发展。质子交换膜燃料电池虽然早在 60 年代就已出现,但却未被用到空间技术上,对其重视程度也不及碱性燃料电池。随着对新型膜和催化剂的不断研究,已研制出了具有高功率密度的膜。

从历史上看,燃料电池技术的发展之所以未能竞争过快速发展的火力发电技术,是因为燃料电池发展过程中相应的结构材料的发展是分阶段时断时续进行的,未能使人们清楚认识到对燃料电池的需求,而只醉心于使用廉价的化石燃料,大力开发火力发电技术,而中止了燃料电池的研究开发。

随着人类对大自然的不断开发,环境污染与资源、能源缺乏等问题愈来愈突出地摆在人们面前,而在近 50 年以内,世界能源还是以天然气、石油、煤等矿物燃料为主。当通过直接燃气、燃油、燃煤等发电时,不但效率低,而且排放出严重污染环境的有害气体,因此燃料电池的开发与利用就是在这样的背景下蓬勃发展起来的。

1.2 燃料电池的定义

简单地说,燃料电池就是把电化学反应中的化学能直接转化为电能的装置。与一般电池一样,燃料电池是由阴极、阳极和电解质构成的。图 1-1 给出了典型的(单个)燃料电池的构造。在阳极(负极)

上连续通入气态燃料,如氢气;阴极(正极)上则连续通入氧气(或空气),这样就可以在气体-电解质-电极之间建立起来的三相界面上连续发生电化学反应,并产生电流。理论上讲,只要不断向其供给燃料及氧化剂,就可以连续不断地发电,但实际上由于元件老化和故障等原因,燃料电池是有一定寿命的。

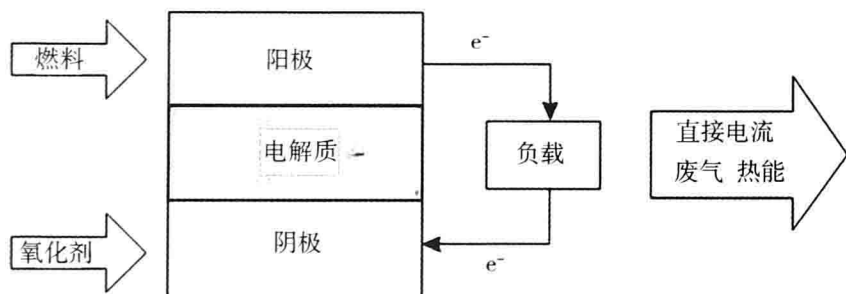


图 1-1 燃料电池基本构造图

燃料电池的种类很多,其分类方法也是多种多样的。根据电解质种类的不同,可将燃料电池划分为以下五类(图 1-2):碱性燃料电池(AFC, Alkaline Fuel Cell)、磷酸燃料电池(PAFC, Phosphorous Acid Fuel Cell)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)、质子交换膜燃料电池(PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell)和固体氧化物燃料电池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell),其特性见表 1-1。

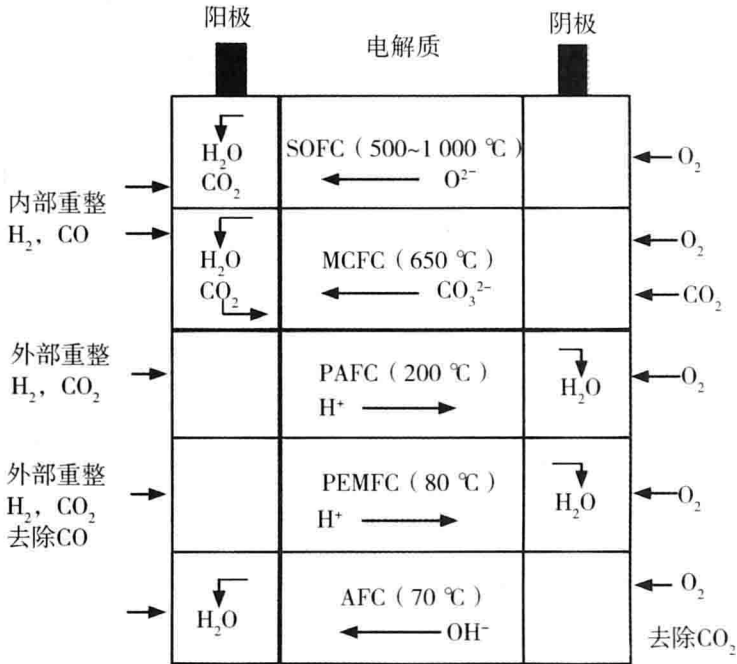


图 1-2 燃料电池的种类

1.3 燃料电池的优点

燃料电池之所以受世人瞩目,是因为它具有其他能量发生装置不可比拟的优越性,主要表现在高效率、安全性、可靠性、环境友好性、清洁度、良好的操作性能、灵活性及有发展潜力等方面。

表 1-1 主要燃料电池及其特性

电池类型	碱性燃料电池	质子交换膜燃料电池	磷酸燃料电池	熔融碳酸盐燃料电池	固体氧化物燃料电池
简称	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
电解质	KOH	PEM	磷酸	$Li_2CO_3 - K_2CO_3$	YSZ
电解质形态	液体	固体	液体	液体	固体
阳极	Pt/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni/Al, Ni/Cr	Ni/YSZ

续表

电池类型	碱性燃料电池	质子交换膜燃料电池	磷酸燃料电池	熔融碳酸盐燃料电池	固体氧化物燃料电池
阴极	Pt/Ag	Pt/C	Pt/C	Li/NiO	Sr/LaMnO ₃
工作温度/°C	50 ~200	60 ~80	150 ~220	650	900 ~1 050
应用	空间, 机动车	电站, 机动车辆, 便携式电源	共发电, 机动车, 轻便电源	共发电	共发电

(1) 效率高: 燃料电池依照电化学原理直接将化学能转换成电能, 由于其不通过热机过程, 因此不受卡诺循环的限制。在理论上它的热电转化效率可达 85 % ~ 90 %。但实际上, 电池在工作时由于各种极化的限制, 目前各类电池实际的能量转化效率均在 40 % ~ 60 % 的范围内。若实现热电联供, 燃料的总利用率可高达 80 % 以上。

(2) 可靠性: 与燃烧涡轮机循环系统或内燃机相比, 燃料电池的转动部件很少, 因而系统更加安全可靠。燃料电池从未发生过像燃烧涡轮机或内燃机因转动部件失灵而发生的恶性事故。燃料电池系统唯一能发生的就是效率降低。

(3) 环境友好性: 当燃料电池以富氢气体为燃料时, 富氢气体是通过矿物燃料来制取的。在制取过程中, 其二氧化碳的排放量比热机过程减少 40 % 以上, 这对缓解地球的温室效应是十分重要的。由于燃料电池的燃料气在反应前必须脱除硫及其化合物, 而且燃料电池按电化学原理发电, 不经过热机的燃烧过程, 所以它几乎不排放氮、硫的氧化物, 减轻了对大气的污染。当燃料电池以纯氢为燃料时, 它的化学反应产物仅为水, 从根本上消除了氮、硫的氧化物及二氧化碳等的排放。另外, 目前采用的发电技术包括水力发电、火力发电、核能发电, 主要装置仍以大型涡轮机为主, 运转过程噪声很大。燃料电池结构简单而且没有运动组件, 可以安静地将化学能转化成电能。燃料电池的环境友好性是其具有极强生命力和长远发展潜力的主要原因。

(4)良好的操作性:燃料电池具有其他技术无可比拟的优良操作性能,这也节省了运行费用。动态操作性能包括对负荷的响应性、发电参数的可调性、突发性停电时的快速响应能力、线电压分布及质量控制。燃料电池发电厂的电力控制系统可以分别独立地控制有效电力和无效电力。控制了发电参数,就可以使线电压及频率的输送损失达到最小化,并减少储备电量、电容及变压器等辅助设备的数量。燃料电池还可以轻易地校正由频率引起的各种偏差,这一特点提高了系统的稳定性。燃料电池系统具有良好的部分载荷性能,可对输出负荷快速响应。

(5)灵活性:灵活性是指发电厂计划与容量调节的灵活性。这对电力公司及用户来说是最关键的因素及经济利益所在。燃料电池发电厂可在2年内建成投产,其效率与其规模无关,可根据用户需求增减发电容量。

(6)进料广:全球正在以非常快的速度耗尽几十亿年来大自然所贮存的能量与资源,煤炭、石油等化石燃料基本上是非再生能源且是无法补充的。对燃料电池而言,只要含有氢原子的物质都可以作为燃料的进料来源,因此燃料电池非常符合能源多元化,可以减缓主流能源的耗竭。

(7)用途多:燃料电池的发电容量由单节电池的功率和数目决定,无论发电规模多大,均能保持高发电效率,因此它的机组大小和发电规模具有弹性,可以应用于便携式电源、车辆电源、现场型气电共生发电厂、分散型发电站及集中型发电厂等。

(8)发展潜力:燃料电池在效率上的突破,使其可与所有的传统发电技术竞争。作为发展中的技术,磷酸燃料电池已有了令人鼓舞的进展。熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池,将在未来15~20年内产生飞跃性的进步。相比之下,其他传统的发电技术,如汽轮机、内燃机等,由于价格、污染等问题,其发展似乎走到了尽头。

1.4 燃料电池存在的问题

燃料电池有许多优点,人们对其将成为未来主要能源持肯定态度。但就目前来看,燃料电池仍有一些不足之处,使其尚不能进入大规模的商业化应用。主要归纳为以下几个方面:

- (1) 市场价格昂贵;
- (2) 高温时寿命及稳定性不理想;
- (3) 燃料电池技术不够普及;
- (4) 没有完善的燃料供应体系。

1.5 固体氧化物燃料电池

1.5.1 固体氧化物燃料电池的工作原理

固体氧化物燃料电池主要由电解质、阳极或燃料极、阴极或空气极和连接体或双极分离器组成。电解质是电池的核心,电解质性能直接决定电池工作的温度和性能。电极是燃料氧化和氧还原等电化学反应发生的场所。

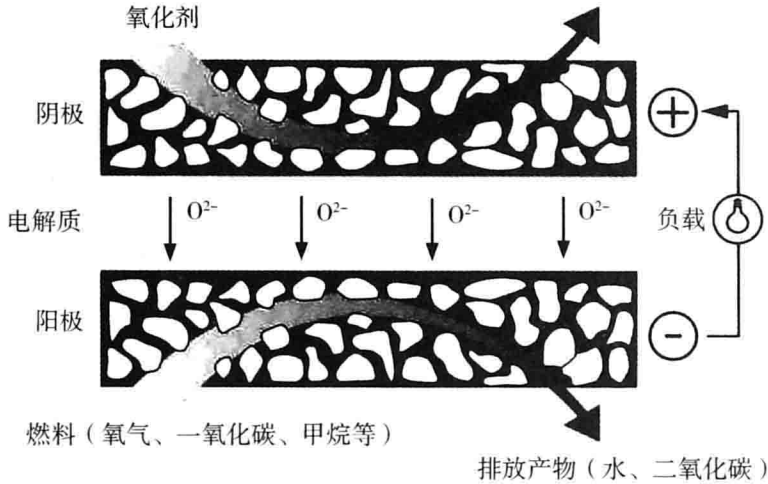


图 1-3 固体氧化物燃料电池工作原理示意图

在阳极一侧持续通入燃料气,例如 H_2 、 CH_4 、 CO 等具有催化作用的阳极表面吸附燃料气体,通过多孔结构扩散到阳极与电解质的界面。在阴极一侧持续通入氧气或空气,由于阴极本身的催化作用, O_2 得到电子变为 O^{2-} 。在化学势的作用下, O^{2-} 进入固体氧离子导体起到电解质的作用,由于浓度梯度引起扩散,最终到达固体电解质与阳极的界面,与燃料气体发生反应,失去的电子通过外电路回到阴极。其电化学工作原理如图 1-3 所示。

1.5.2 固体氧化物燃料电池的优越性

在这几种燃料电池中,固体氧化物燃料电池是第三代大功率、民用型燃料电池。它是一种燃料气和氧化剂气体通过离子导电型的氧化物发生电化学反应而产生电能的全固态能量转化装置。与其他类型的燃料电池相比其具有很多优越性:

(1) SOFC 是全固体的电池结构,无使用液态电解质所带来的腐蚀和电解液流失等问题。

(2) 高温工作时,电池排出的高质量余热可充分利用,既可用于取暖也可与蒸汽轮机联用进行循环发电,能量综合利用效率可提高到

80 % 以上。

(3) 燃料适用范围广,不仅可以用 H_2 、CO 等燃料,而且可直接用天然气(甲烷)、煤气和其他碳氢化合物作为燃料来发电。

(4) 高功率和电流密度,由于 SOFC 系统可由很薄的固体电解质及电极做成,因此大大减少了体积和质量,可达到较大的比功率。

(5) 可忽略正负极极化损失,因为极化损失主要集中在电解质阻力上。

(6) 电解质性能稳定,抗毒性好。

(7) 产生的是洁净电能,污染少。

1.5.3 固体氧化物燃料电池的国内外研究开发现状

美国是世界上最早研究 SOFC 的国家。1937 年, Baur 和 Preis 采用固体氧化物作为电解质, 制备出历史上第一个 SOFC 试验装置, 并在 1 273 K 条件下进行试运行。但是, 由于技术的复杂性及材料加工手段的制约, SOFC 发展经历了一段曲折的历程。1962 年, 西屋电气公司以甲烷为燃料气, 在 SOFC 试验装置上获得电流, 并指出烃类燃料在 SOFC 内必须完成燃料的催化转化与电化学反应两个基础过程, 为 SOFC 的发展奠定了基础。20 世纪 80 年代后, 为了开辟新能源, 缓解石油资源紧缺而带来的能源危机, 迎接“氢能时代”的到来, SOFC 研究得到蓬勃发展。新材料、新工艺的出现使 SOFC 加工手段与电池性能得到改善。西屋电气公司 Isenberg A. O. 等将电化学气相沉积技术应用用于 SOFC 的电解质及电解质薄膜的制备中, 使电解质层厚度减至微米级, 电池的内阻显著减小, 电池性能明显提高, 揭开了 SOFC 研究崭新的一页。1986 年, 400 W 级管式 SOFC 电池组在美国田纳西州运行成功。1989 年又在日本东京、大阪的煤气公司各安装了 3 kW 级列管式 SOFC 发电机组, 成功连续运行长达 5 000 h, 这标志着 SOFC 研究开发从实验室规模向商业化发展又迈进了一步。

我国从 20 世纪 60 年代中期开始了对燃料电池的研究, 但 SOFC