

固体氧化物燃料 电池电解质材料



夏 天 王敬平◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

013062542

TM911.4
21

固体氧化物燃料 电池电解质材料



夏 天 王敬平◇著



TM911.4
21



北航

C1670916



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

固体氧化物燃料电池电解质材料 / 夏天, 王敬平著
-- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013. 7
ISBN 978-7-81129-627-3

I. ①固… II. ①夏… ②王… III. ①氧化物-燃料
电池-电解质-研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 142385 号

固体氧化物燃料电池电解质材料

GUTI YANGHUAWU RANLIAO DIANCHI DIANJIETHI CAILIAO

夏 天 王 敬 平 著

责任编辑 张永生 魏翕然
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 281 千
版 次 2013 年 7 月第 1 版
印 次 2013 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-627-3
定 价 46.00 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

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种将氢气或者碳氢化合物及氧气的化学能通过电化学反应转化为电能的装置。近年来,作为第三代燃料电池的固体氧化物燃料电池在清洁、高效分布式发电领域中越来越受到人们的关注。目前主要的目标是减少SOFC的制造成本,降低其操作温度并且同时保持较高的电池输出性能,使其能够有效地与其他发电技术进行竞争,突出其特有的优势。美国、日本与欧盟成员国已经开发了多种结构的SOFC系统,部分已经进入了实用阶段。但是目前仍然存在各种问题制约着SOFC的大范围普及使用,其中最重要的就是电池中的固体电解质(氧离子导体)在中低温区域离子电导率较低,导致SOFC系统只能在高温运行。这引起了一系列后果,例如原件易老化,生产成本增加,安全系数降低,等。因此,性能优良的电解质材料的开发成为SOFC研究的首要难点。

本书提供了SOFC中各种类型固体电解质的结构、性能、制备工艺及材料的开发设计方法等信息。为了提供更多的信息,书中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。笔者近年来一直从事固体氧化物燃料电池电解质和电极材料的开发与应用,参与了欧盟“SOFC 600”项目的研究工作。由于笔者知识水平仍然有限,书中难免出现纰漏与错误,我们为此表示歉意,希望广大读者给予批评指正。

夏天,王敬平
2012年12月

目 录

第 1 章 燃料电池简介	1
1.1 燃料电池的种类及特点	1
1.2 固体氧化物燃料电池的工作原理和基本组成	4
1.3 固体电解质简介	9
1.4 氧离子电解质概况	10
参考文献	12
第 2 章 萤石结构氧化锆基电解质	15
2.1 氧化锆基电解质概述	15
2.2 YSZ 电解质缺陷结构	23
2.3 氧化锆基电解质的导电性能	26
2.4 YSZ 的热膨胀性质与力学性能	33
2.5 氧化锆基电解质的应用与制备	35
参考文献	39
第 3 章 萤石结构氧化铈基电解质	43
3.1 氧化铈基电解质概述	43
3.2 稀土离子掺杂氧化铈基纳米电解质的制备 与性质研究	47
3.3 稀土离子与钴离子共掺杂氧化铈基纳米电解质的 制备及性质研究	71
3.4 稀土离子双掺杂氧化铈基纳米电解质的制备 与性质研究	85

参考文献	90
第4章 萤石结构氧化铋基电解质	95
4.1 氧化铋的晶体结构	95
4.2 氧化铋基电解质概述	97
参考文献	103
第5章 钙钛矿结构电解质	108
5.1 钙钛矿晶体结构	108
5.2 钙钛矿结构 LaAlO_3 电解质	110
5.3 钙钛矿结构 LaGaO_3 电解质	112
参考文献	123
第6章 铋系 Aurivillins 相电解质	130
6.1 铋系 Aurivillins 相氧化物概述	130
6.2 铋系 Aurivillins 相氧化物晶体结构	133
6.3 铋系 Aurivillins 相电解质电学性质	137
参考文献	144
第7章 LAMOX 系电解质	152
7.1 LAMOX 系电解质概述	152
7.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的合成、表征及导电机理的研究	158
7.3 $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的合成、表征及导电机理的研究	178
参考文献	188
第8章 磷灰石结构电解质	192
8.1 磷灰石结构电解质概述	192
8.2 硅基磷灰石体系: $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$	194
8.3 碱土金属掺杂 $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ 电解质	196
8.4 硅基磷灰石体系的结构和原子模拟研究	198
8.5 B, Al, Ga, P 掺杂 $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ 电解质	200
8.6 过渡金属掺杂 $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ 电解质	204
8.7 锗基磷灰石体系: $\text{La}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$	205
8.8 掺杂 $\text{La}_{9.33+x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ 电解质	206

8.9 硅/锗基混合磷灰石电解质:	
$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_2$	208
参考文献	210
第9章 其他结构的电解质	215
9.1 钙铁石结构电解质	215
9.2 烧绿石结构电解质	224
9.3 双钙钛矿结构电解质	225
参考文献	286
第10章 $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$ 电解质	293
10.1 $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$ 电解质的合成及性质研究	293
10.2 $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Mo}_2\text{O}_{12-\delta}$ 的合成及性质研究	311
参考文献	321

第 1 章 燃料电池简介

1.1 燃料电池的种类及特点

燃料电池是一种在恒温下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效转化为电能的装置。^[1,2] 燃料电池的历史可以追溯到 1839 年 Grove 进行的实验。1932 年, Bacon 利用氢气与氧气, 以碱性电解质和金属镍为电极, 成功试制了第一台燃料电池。它的蓬勃发展始于 20 世纪 50 年代。作为 21 世纪世界范围内大力发展和推广的产品, 燃料电池可大大降低污染^[3] (图 1-1); 同时由于其能量转换不受卡诺循环限制, 能量利用效率也大大提高, 可达到 40%~80%。^[4] 此外, 燃料电池系统还可进行模块化设计, 具有结构紧凑、位置灵活、可以采用多种燃料等特点。燃料电池按照不同的分类标准可划分为不同的种类, 例如按系统工作温度划分, 有低温、中温、高温和超高温燃料电池。电解质是其核心组成部分, 它的性能直接决定了燃料电池的工作温度、电极化学反应以及使用性能等。

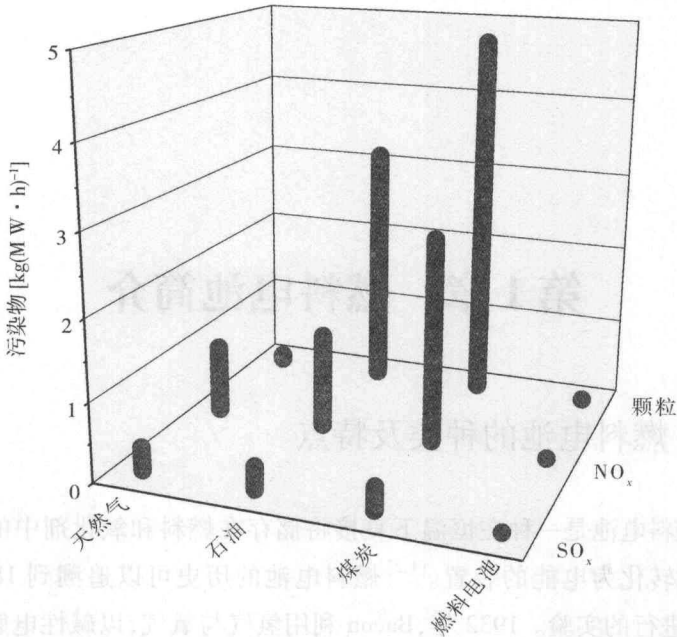


图 1-1 化石能源燃烧释放的污染物与燃料电池的比较

目前,根据电解质种类的不同,燃料电池可以分为五类:碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)、磷酸燃料电池(phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(molten carbonate fuel cell, MCFC)、质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC,以下简称SOFC)。^[5]图1-2为各种燃料电池的组成特点和工作原理示意图。

碱性燃料电池是最先得到应用的燃料电池。1973年美国在登月飞船中首次使用了碱性燃料电池,随后碱性燃料电池迅速引起了人们极大的关注,目前碱性燃料电池仍然主要应用在航天领域中。质子交换膜燃料电池主要应用在交通与航天方面。20世纪60年代,美国首先将质子交换膜燃料电池用于宇航飞行。伴随着全氟磺酸型质子交换膜、碳载铂催化剂等关键材料的应用和发展,20世纪80年代,质子交换膜燃料电池的研究取得了突破性进展,电池的性能和寿命大幅提

高。20世纪90年代以来,由于质子交换膜燃料电池技术的高速进步,各种以其为动力的电动汽车相继问世,目前奔驰、本田及福特等汽车公司都有以质子交换膜燃料电池为动力的汽车在试运行。至今全球已有数以百计的以质子交换膜燃料电池为动力的汽车、潜艇、电站在示范运行。作为发电站使用,目前最具有商业化条件的是被称为第一代燃料电池的磷酸燃料电池,其次是第二代燃料电池——熔融碳酸盐燃料电池。固体氧化物燃料电池是继磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池之后能量转换效率最高的第三代燃料电池。20世纪80年代以后,为了开辟新的能源,缓解石油紧缺带来的能源危机,固体氧化物燃料电池的研究得到了蓬勃发展。现在固体氧化物燃料电池技术引起了各国科学家的广泛兴趣。日本工业技术院电子技术综合研究所、美国西屋(Westinghouse)电气公司[现为西门子西屋(Siemens-Westinghouse)]电力系统公司^[6]以及欧盟的许多科研机构^[7]都非常重视固体氧化物燃料电池的开发和研究,它的研制具有重要的社会意义和经济意义。

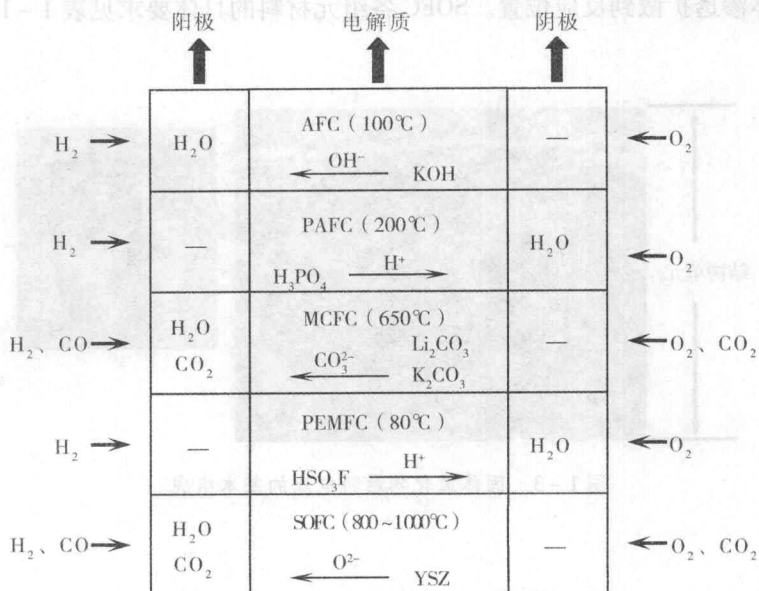


图 1-2 各种燃料电池的组成特点和工作原理示意图

1.2 固体氧化物燃料电池的工作原理和基本组成

1.2.1 SOFC 的工作原理

固体氧化物燃料电池的主要组成部分有电解质 (electrolyte)、阳极 (anode)、阴极 (cathode) 和连接体 (interconnect) 或双极分离器 (bipolar separator), 如图 1-3 所示。它的主要特点是采用了陶瓷电解质, 为全固态结构。除具有上述燃料电池的特点以外, SOFC 还具有无腐蚀、无泄漏、可以单体设计等特点。高温条件下, 组成燃料电池的各组元材料在氧化和还原气氛中要有较好的稳定性, 其中包括化学稳定、晶型稳定和材料外形尺寸的稳定等; 彼此还要有化学相容性、合适的导电性质与相近的热膨胀系数; 同时要求电解质和连接体是完全致密的, 以防止燃料气和氧化气的渗透混合; 阳极和阴极应是多孔的, 以利于气体渗透扩散到反应位置。SOFC 各组元材料的具体要求见表 1-1。

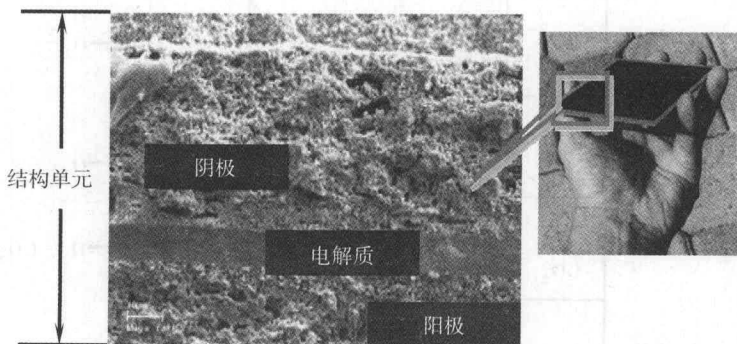


图 1-3 固体氧化物燃料电池的基本组成

表 1-1 SOFC 各组元要求及代表材料

组元	组元要求	代表材料
电解质	<ul style="list-style-type: none"> a. 离子电导率高,电子电导率低 b. 在燃料和氧化气氛中的稳定性好 c. 和相邻组元间不发生化学反应 d. 致密,和相邻组元热膨胀系数匹配 	掺杂的 ZrO_2 材料
阴极	<ul style="list-style-type: none"> a. 电子电导率高 b. 在氧化气氛中的稳定性较好 c. 和相邻组元间不发生化学反应 d. 多孔隙,和相邻组元热膨胀系数匹配 	$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$
阳极	<ul style="list-style-type: none"> a. 电子电导率高 b. 在燃料气氛中的稳定性较好 c. 和相邻组元间不发生化学反应 d. 多孔隙,和相邻组元热膨胀系数匹配 	Ni/YSZ 金属陶瓷
连接体	<ul style="list-style-type: none"> a. 电子电导率高,离子电导率低 b. 在燃料气氛中的稳定性较好 c. 和相邻组元间不发生化学反应 d. 致密,和相邻组元热膨胀系数匹配 	$LaCrO_3$

在 SOFC 系统中,电解质应表现出氧离子导电性或者氢离子导电性,而电极材料必须具有高的电子电导率。本书中仅仅介绍氧离子导电电解质材料。图 1-4 给出了氧离子导电电解质燃料电池的电化学反应过程,其工作原理是:氢基燃料与空气分别位于阳极-电解质-阴极夹层的两侧。电池工作时,在外电路中,两电极间的电势差使电子从阳极向阴极运动。在阴极与电解质界面,电子转移给氧分子,使其发生电化学反应生成氧负离子。氧负离子通过电解质传导到阳极与电解质界面,与 H_2 或 CO 反应生成水蒸气或二氧化碳,从而产生了电流并通过负载输出电能。SOFC 就是这样将化学能不经过热能而直接转化为电能的装置,其基本电化学反应式如下。

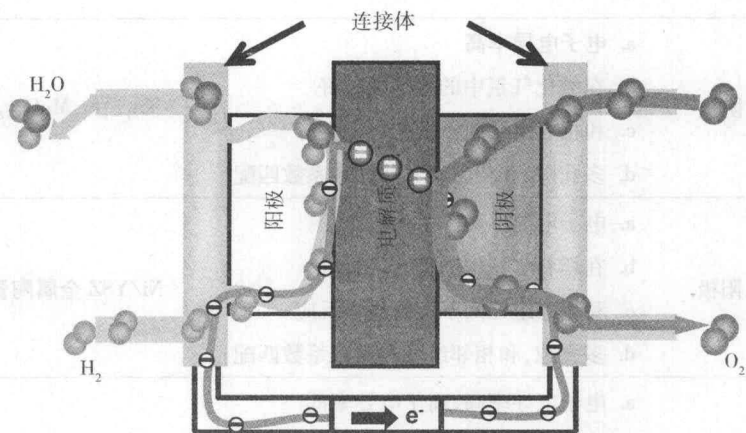
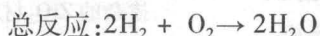
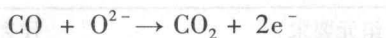
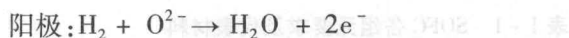


图 1-4 氧离子导电电解质燃料电池电化学反应过程图

SOFC 在将热能转化为功时不受卡诺循环的限制,这无疑减少了能耗,大大提高了能量的转化率(理论上其转化率可达 100%)。固体氧化物燃料电池有许多独特的优点:燃料电池中的反应物连续不断从外面输送进来,而其产物则不断被排除掉,在运转过程中污染低、无噪声、无腐蚀、寿命长、工作电流密度大($1 \sim 4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 0.6 V)、功率密度高($0.1 \sim 0.2 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$),是一种理想的环保型绿色能源。

在实际应用中,可根据要求,把单体燃料电池串联、并联或混联在一起,形成电池组,以满足特定的应用。图 1-3 所示的单体燃料电池中,其阳极、电解质、阴极组成了三合一复合结构,将其组合在一起时,可设计成不同的结构类型:管式设计(seal less tubular design)、串接式设计(segmented-cell-in-series design)、基块式设计(monolithic design)、

平板式设计 (flat-plate design), 或者多种结构混合而成的设计^[8]; 通过进一步的串联、并联可用于大型发电设备。例如, SOFC 与气体涡轮机联动系统、余热供暖以及汽车、船只的辅助电源等。其中管式结构的 SOFC 研究较多, 另外, 平板式 SOFC 最近发展很快, 其结构示意图见图 1-5。

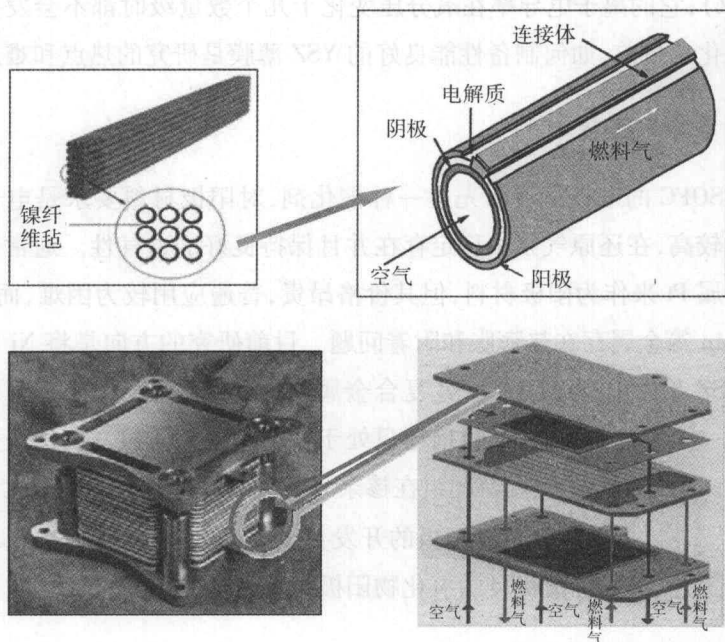


图 1-5 管式与平板式固体氧化物燃料电池的结构

1.2.2 SOFC 的基本组成

1.2.2.1 电解质材料

电解质是 SOFC 的核心部分, 一般采用氧化物陶瓷制作。电解质的性能直接决定着电池的工作温度和性能。目前大量应用于 SOFC 的是以 ZrO_2 为基质的固体电解质。纯的 ZrO_2 在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 时的电导率为 $10^{-7}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 接近于绝缘材料。在 ZrO_2 中掺入某些二价或三价金属

氧化物,使 Zr^{4+} 的位置被低价的金属离子取代,这样不仅使 ZrO_2 (萤石结构)从室温到高温(1 000 $^{\circ}C$)都有稳定的晶体结构,而且由于电荷补偿作用,其晶体结构中产生了更多的氧空位,从而增加了 ZrO_2 的离子电导率(电导率可达到 $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$, 800 $^{\circ}C$),同时扩展了离子导电的氧分压范围。目前较为常见的电解质材料为 Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 (YSZ),它的离子电导率在氧分压变化十几个数量级时都不会发生明显变化。目前,如何制备性能良好的 YSZ 薄膜是研究的热点和难点。

1.2.2.2 阳极材料

SOFC 的电极材料首先是一种催化剂,对阳极材料要求是电子电导率较高,在还原气氛中稳定存在并且保持良好的透气性。通常采用贵金属 Pt 来作为阳极材料,但其价格昂贵,普遍应用较为困难,而 Ni、Co、Mn 等金属存在热膨胀和附着问题。目前研究的方向是将 Ni 分散在 YSZ 基体中,形成 Ni/YSZ 复合金属陶瓷。^[9-13] 掺杂氧化物阳极材料是一个新的研究方向,目前还只处于实验室探索阶段。英国圣安德鲁斯大学的 Irvine 教授课题组在掺杂 $SrTiO_3$ 阳极材料方面做了大量的工作^[14-18],为单一氧化物阳极的开发奠定了基础。目前,研究合理的制备工艺,开发性能优良的氧化物阳极材料是主要任务。

1.2.2.3 阴极材料

SOFC 的阴极与阳极相似,也应是多孔的电子导电材料。由于电池的阴极在高温氧化气氛中起传递电子和透氧的作用,因此对阴极材料的要求比较苛刻。传统的阴极材料为金属 Pt,最常用的是 20 世纪 70 年代后期开发的含有稀土元素的钙钛矿结构(ABO_3)氧化物材料,其代表是掺杂锰酸镧($LaMnO_3$)。^[19-21] 大量的实验证明, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 是首选的阴极材料。近年来,大量的研究工作集中在开发新型结构阴极材料领域中,例如 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 、 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 、 $LnBaCo_2O_{5.5+\delta}$ 、 Ln_2MO_4 等(Ln 为稀土元素,M 为过渡金属)。这些材料在中温区也表现出良好的电化学催化性质。

1.2.2.4 连接体材料

电解质和电极材料一起组合成了三合一形式的单体燃料电池,然而单体燃料电池的输出功率是非常有限的,通常只能产生 1V 左右的电压。为了构筑大功率电池组,我们可以将多个单体燃料电池以各种方式(串联、并联、混联)连接在一起,这就需要适当的连接体材料。在 SOFC 中,要求连接体材料在高温条件下具有良好的电子导电能力和较强的稳定性。目前只发现少数几种氧化物能够用作 SOFC 的连接体材料,如钙钛矿结构的铬酸镧(LaCrO_3),但其烧结与机械加工性能较差。高温合金材料用作连接体材料也是研究热点,目前,用作连接体的合金材料主要有 Ni 基合金、Cr 基合金和 Fe 基合金。

1.2.2.5 封接材料和其他附属材料

封接材料的作用是将电解质和连接体材料连接在一起,要求其耐高温。电池操作温度下,一般使用玻璃与陶瓷混熔制备封接材料。此外,SOFC 还需要其他附属材料,如采用刚玉管作为氧气室,石英管作为燃料气室。气室均带有进气口与出气口,因此均需密封连接。

1.3 固体电解质简介

从法拉第 1839 年观察到第一个固体电解质 PbF_2 以来的一个多世纪中,具有离子电导的固体材料仅仅被作为个别具有特殊性质的物质来对待。直到 1934 年 Strock 发现 $\alpha\text{-AgI}$ 的离子电导以后,固体电解质才开始引起了人们的兴趣。20 世纪 60 年代以后,固体电解质广泛地为人们所注意,并蓬勃地发展成为材料科学的一个新兴分支。现在,人们知道的固体电解质已有数百种之多,它们除了在一定温度范围内具有离子电导以外,还各具特性,并各有其不同的用途。在固体电解质发展历史上的第三个重大进展是 1967 年 Kummer 和 Yao 所发现的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。固体电解质有着广泛的应用空间,在能源、环保、冶金

和电子器件、传感器等领域均有巨大应用价值。随着研究的深入,其应用范围必将日益扩大。

人们对固体电解质的离子传输的微观机理还没有充分了解,因此还不能对它提出完全合理的分类方法。常见的分类方法有两种。按照传导离子的种类,可分为三类:

(1) 阴离子固体电解质。目前研究最多和应用最广的是氧离子电解质,如 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 、 $\text{ThO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 等,经过研究的已有几十种。此外,还有氟离子固体电解质,如 CaF_2 等;氯离子固体电解质,如 PbCl_2 和 KCl 等。

(2) 阳离子固体电解质。如银离子、钠离子、锂离子、铝离子、铜离子和三价稀土离子等固体电解质,其中 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 是良好的钠离子固体电解质。

(3) 混合型固体电解质。混合型固体电解质中,阴离子和阳离子都具有不可忽视的导电性。

按照固体电解质工作时的温度也可以分为三类:

(1) 低温固体电解质。低温固体电解质在室温或室温以下就具有良好的离子导电性。 AgI 在室温下的电导率大于 $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是良好的低温固体电解质。

(2) 中温固体电解质。中温固体电解质的种类很多,例如 $\text{A}_2\text{O} \cdot \beta - \text{M}_2\text{O}_3$ (其中 A 是碱金属, M 是 Al、Ga 或 Fe) 是良好的中温固体电解质。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 200°C 时电导率为 $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(3) 高温固体电解质。SOFC 中氧离子电解质就属于这一类型,一般工作温度高于 600°C 。目前,在这些固体电解质中,氧离子电解质应用较广,因此得到了很大的发展。

1.4 氧离子电解质概况

早在 1900 年,能斯特就研究了氧离子电解质 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 。1908 年,人们对氧离子电解质进行了热力学研究,但当时还缺乏对其本质