

# 金属支撑固体氧化物 燃料电池

李 凯◎著

非  
外  
借

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

# 金属支撑固体氧化物燃料电池

李 凯 著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

金属支撑固体氧化物燃料电池 (MS-SOFC) 是一种不同于传统金属陶瓷阳极支撑的新型燃料电池, 具有成本低廉、结构强度高、抗热震性好等优点。本书主要介绍以 NiO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为原料, 采用流延-丝网印刷-共烧结工艺制备 Ni-Fe 合金支撑 SOFC 的工艺。在此基础上, 结合理论计算与实验研究, 探究不同支撑体成分与结构对阳极的催化重整性能和 MS-SOFC 电化学性能的影响规律, 明晰基于  $\text{CH}_4$  燃料的 MS-SOFC 性能影响因素与衰减机制, 为基于碳-氢燃料的 MS-SOFC 阳极材料组成和微观结构设计提供实验和理论依据。

本书介绍的理论知识适用于新能源、化工、材料、燃料电池方面的研究生、科学研究人员与工程技术人员参阅, 也可作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 学习的教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

金属支撑固体氧化物燃料电池 / 李凯著. —北京:  
中国石化出版社, 2017. 8  
ISBN 978-7-5114-4587-2

I. ①金… II. ①李… III. ①固体-氧化物-燃料电池  
IV. ①TM911. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 187419 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com](mailto:press@sinopec.com)

北京富泰印刷有限责任公司印刷

\*

700×1000 毫米 16 开本 7.75 印张 151 千字

2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 月第 1 次印刷

定价: 38.00 元

# 前 言

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) 是一种将化石燃料、生物质燃料以及其他碳氢化合物燃料中的化学能通过电极反应直接转换为电能的发电装置, 具有零污染、高效率、适用广、无噪声以及连续工作和积木化的特点, 是 21 世纪公认的高效绿色能源。

金属支撑固体氧化物燃料电池 (MS-SOFC) 是一种不同于传统金属陶瓷阳极支撑的新型燃料电池。其阳极主要由两部分组成: 一部分是金属支撑体, 主要提供电池的结构支撑, 传输燃料气体, 传导电流; 另一部分是阳极功能层, 与传统 SOFC 阳极相似, 提供电化学反应三相界面。由于金属材料的特点, 使得 MS-SOFC 具有如下优点: ①高机械强度。MS-SOFC 以多孔合金作为支撑体, 具有陶瓷材料无法比拟的高机械强度。②优异的抗热震性能。金属支撑体具有较高的延展性和导热性, 可以降低 SOFC 多层结构中的热应力和机械应力, 提高电池的抗热冲击性能。③低成本。MS-SOFC 用廉价的金属材料代替传统 SOFC 中大部分稀土氧化物材料, 降低了原材料成本; 此外, 金属相对陶瓷更易加工, 降低了电池后续加工成本。④MS-SOFC 可采用传统金属封接技术, 提高电堆封接可靠性。采用金属作为 SOFC 支撑体可以规避陶瓷材料的固有不足与技术挑战, 因此 MS-SOFC 的研究越来越受到学术界和工业界的重视。本书中的“积碳”一词主要指碳元素的沉积, 其中包括不同形态的积碳, 如碳纤维、石墨、无定型积碳, 并非特指某一物质。

本书结合国内外 MS-SOFC 的研究进展, 探讨 MS-SOFC 的设计理

念、材料选择、制备工艺、电池的测试和表征方法，以及 MS-SOFC 在应用  $\text{CH}_4$  燃料时存在的问题和改善方法。详细论述了以  $\text{NiO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为原料，采用流延-丝网印刷-高温共烧结制备 Ni-Fe 合金支撑 SOFC 的工艺。希望本书能够为发展新型金属支撑固体氧化物燃料电池开辟新途径及提供理论依据。

本书适用于 SOFC 领域的研究技术人员，其中关于 SOFC 理论知识也适合用作新能源、化工、材料等专业研究生和老师的参考教材。

本书写作过程中，得到了华中科技大学李箭教授、池波教授和蒲健教授的指导和大力支持，对华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室表示深深的谢意。本书由西安石油大学优秀学术著作出版基金资助出版。

# 目 录

0 绪论 .....	( 1 )
1 固体氧化物燃料电池 .....	( 6 )
1.1 SOFC 工作原理 .....	( 6 )
1.2 SOFC 关键材料 .....	( 7 )
1.2.1 阳极材料 .....	( 7 )
1.2.2 电解质材料 .....	( 9 )
1.2.3 阴极材料 .....	( 10 )
1.2.4 连接体材料 .....	( 10 )
1.2.5 密封材料 .....	( 11 )
1.3 SOFC 发展趋势 .....	( 12 )
1.3.1 运行温度的中低温化 .....	( 12 )
1.3.2 燃料形式多样化 .....	( 13 )
1.3.3 电池构型的发展 .....	( 13 )
参考文献 .....	( 14 )
2 金属支撑固体氧化物燃料电池制备及性能 .....	( 16 )
2.1 MS-SOFC 设计理念 .....	( 16 )
2.2 MS-SOFC 研究现状 .....	( 17 )
2.2.1 MS-SOFC 金属支撑体材料选择 .....	( 19 )
2.2.2 MS-SOFC 的制备工艺及关键问题 .....	( 21 )
2.3 Ni 基 MS-SOFC 的性能 .....	( 24 )
2.3.1 Ni 基 MS-SOFC 电化学性能 .....	( 24 )
2.3.2 Ni 基 MS-SOFC 氧化还原循环和热循环性能 .....	( 25 )
2.3.3 Ni 基 MS-SOFC 在 CH <sub>4</sub> 中的性能 .....	( 26 )
参考文献 .....	( 27 )

<b>3 流延-丝网印刷-共烧结制备金属支撑 SOFC</b>	( 31 )
3.1 关键材料的合成与制备	( 31 )
3.1.1 溶胶凝胶法制备 GDC	( 31 )
3.1.2 EDTA 柠檬酸联合络合法制备 BSCF	( 31 )
3.1.3 固溶包覆法制备 LSM-BSCF	( 32 )
3.1.4 EDTA 柠檬酸联合络合法制备 NTO	( 32 )
3.2 MS-SOFC 制备工艺	( 33 )
3.2.1 流延法制备 MS-SOFC 支撑体	( 33 )
3.2.2 半电池制备	( 34 )
3.3 材料分析和表征方法	( 38 )
3.3.1 物相分析(XRD)	( 38 )
3.3.2 形貌表征(SEM)	( 39 )
3.3.3 X 射线能谱分析(EDX)	( 39 )
3.3.4 热重/差热分析(TG/DSC)	( 39 )
3.3.5 孔隙率测量(Porosity)	( 40 )
3.3.6 比表面积测量(BET)	( 40 )
3.3.7 热膨胀系数测量(CTE)	( 40 )
3.3.8 激光拉曼光谱分析(RAMAN)	( 40 )
3.4 支撑体内重整性能测试	( 41 )
3.5 MS-SOFC 电池测试	( 41 )
3.5.1 MS-SOFC 电池测试装置及夹具设计	( 41 )
3.5.2 交流阻抗谱测试	( 43 )
3.5.3 电池电流-电压-功率密度( $I-V-P$ )测试	( 43 )
3.5.4 电池稳定性测试	( 44 )
<b>4 金属支撑体氧化还原与热循环性能</b>	( 45 )
4.1 多孔 Ni/Ni-Fe 支撑体表征	( 46 )
4.1.1 相结构分析	( 46 )
4.1.2 造孔剂含量对金属支撑体显微结构及线收缩率的影响	( 46 )

4.1.3	还原温度对显微结构及线收缩率的影响 .....	( 49 )
4.1.4	热膨胀系数 .....	( 52 )
4.2	多孔支撑体氧化还原行为研究 .....	( 53 )
4.2.1	氧化动力学分析 .....	( 53 )
4.2.2	相结构分析 .....	( 55 )
4.2.3	氧化后的显微结构分析 .....	( 56 )
4.2.4	再还原后的显微结构分析 .....	( 57 )
4.2.5	氧化还原温度及 Fe 含量对线收缩率的影响 .....	( 59 )
4.3	多孔 Ni/Ni-Fe 支撑体的热循环行为研究 .....	( 61 )
4.4	本章小结 .....	( 63 )
	参考文献 .....	( 64 )
<b>5</b>	<b>低温 MS-SOFC 制备及电化学性能分析 .....</b>	<b>( 66 )</b>
5.1	支撑体与电解质共烧结工艺优化 .....	( 66 )
5.1.1	生坯 TG/DSC 分析 .....	( 67 )
5.1.2	支撑体热膨胀系数测量 .....	( 68 )
5.1.3	支撑体与电解质材料共烧结特性 .....	( 68 )
5.2	MS-SOFC 微观结构表征 .....	( 70 )
5.2.1	GDC 电解质材料 .....	( 70 )
5.2.2	LSM-BSCF 阴极材料 .....	( 71 )
5.2.3	MS-SOFC 单电池显微结构 .....	( 73 )
5.3	MS-SOFC 电化学性能 .....	( 73 )
5.3.1	$I-V-P$ 曲线和交流阻抗谱 .....	( 74 )
5.3.2	GDC 电解质 MS-SOFC 开路电压 .....	( 76 )
5.3.3	MS-SOFC 恒流放电测试 .....	( 79 )
5.4	MS-SOFC 氧化还原循环性能 .....	( 80 )
5.5	MS-SOFC 热循环性能 .....	( 83 )
5.6	本章小结 .....	( 86 )
	参考文献 .....	( 86 )



<b>6</b>	<b>直接甲烷 MS-SOFC 内重整性能分析</b>	( 88 )
6.1	阳极支撑体对 CH <sub>4</sub> 重整性能	( 89 )
6.1.1	阳极金属支撑体催化重整活性	( 89 )
6.1.2	C 原子在 Ni 和 Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> 吸附能	( 89 )
6.2	MS-SOFC 在 CH <sub>4</sub> 燃料中的电化学性能	( 91 )
6.2.1	MS-SOFC 的 <i>I-V-P</i> 曲线	( 91 )
6.2.2	MS-SOFC 的交流阻抗谱	( 92 )
6.2.3	MS-SOFC 稳定性测试	( 93 )
6.3	Ni <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> -SOFC 衰减机制分析	( 95 )
6.4	本章小结	( 98 )
	参考文献	( 99 )
<b>7</b>	<b>NiTiO<sub>3</sub>对 MS-SOFC 抗积碳性能的影响</b>	( 102 )
7.1	NiTiO <sub>3</sub> 和金属支撑体表征	( 103 )
7.2	金属支撑体重整催化活性	( 105 )
7.3	电化学性能分析	( 107 )
7.3.1	<i>I-V-P</i> 曲线	( 107 )
7.3.2	NTO 对 MS-SOFC 性能的影响	( 107 )
7.3.3	NTO 对电池稳定性的影响	( 109 )
7.4	本章小节	( 111 )
	参考文献	( 112 )
<b>8</b>	<b>附录</b>	( 114 )
	附录 1 基本物理常量	( 114 )
	附录 2 希腊字母表	( 115 )
	附录 3 固体氧化物燃料电池部件材料热膨胀系数	( 116 )

# 0 绪 论

金属支撑固体氧化物燃料电池(MS-SOFC)是一种不同于传统的阳极支撑和电解质支撑的新型电池构型。MS-SOFC采用廉价的金属代替昂贵的金属陶瓷作为阳极支撑体,不仅降低了SOFC的材料成本,同时也提高了SOFC的加工性能。本书以NiO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为原材料,采用流延—丝网印刷—共烧结工艺制备电池,经氢气还原获得以Ni-Fe合金为支撑体的MS-SOFC。研究了SOFC在H<sub>2</sub>燃料气氛中的电化学性能以及其氧化还原循环稳定性。对比了Ni和Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>合金支撑电池以潮湿CH<sub>4</sub>为燃料时金属支撑体的内重整性能以及电池的电化学性能,分析了MS-SOFC在CH<sub>4</sub>燃料运行中的衰减机理。采用水溶液注入法,将NTO前驱体溶液注入到MS-SOFC的支撑体中,经还原后NTO分解为Ni和TiO<sub>2</sub>,且均匀分布在金属支撑体的骨架表面,有效地提高了金属支撑体对CH<sub>4</sub>的重整活性和抗积碳性能。

以NiO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为原料,采用流延—丝网印刷—高温共烧结工艺制备以Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>合金为支撑体,Ni-GDC(Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>)为阳极,GDC为电解质,LSM(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>)包覆BSCF(Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>)为阴极的MS-SOFC。MS-SOFC烧结后的支撑体由NiO和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相组成,在H<sub>2</sub>气氛中,650°C还原2h,支撑体变为多孔Ni-Fe合金。对Ni-Fe合金支撑SOFC的电化学和氧化还原循环性能分别进行了研究,结果表明,以3%H<sub>2</sub>O+97%H<sub>2</sub>作为燃料气体,在650°C的工作温度,电池达到峰值功率密度1.04W/cm<sup>2</sup>,0.4A/cm<sup>2</sup>恒流放电,稳定运行72h,经历5次氧化还原循环后,开路电压和最大功率密度均未发现明显衰减。

以CH<sub>4</sub>作为燃料气体,金属支撑体可以作为SOFC的内重整层,CH<sub>4</sub>燃料首先在重整层内发生水蒸气重整,生成的CO和H<sub>2</sub>在阳极功能层进一步发生电化学反应。系统分析了Ni和Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>合金支撑的SOFC在CH<sub>4</sub>燃料中的性能,发现两类支撑体对CH<sub>4</sub>的重整能力存在差异,导致到达阳极功能层参加电化学反应的气体成分不同,进而影响电池性能。应用第一性原理计算了Ni和Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>合金对C和H<sub>2</sub>O吸附能,分析了C在金属支撑体表面产生的机理。研究结果表明,加入10%(mol)Fe可以提高合金对H<sub>2</sub>O的吸附性能,降低了对C原子的吸附。Ni-Fe合金支撑的SOFC在650°C下,以增湿的CH<sub>4</sub>为燃料,其峰值功率密度达到1.01W/cm<sup>2</sup>,在0.4A/cm<sup>2</sup>电流密度下横流放电,电池工作电压在50h测试中从0.65V降低到0.60V。测试之后,Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>合金支撑体中发现无定型积碳,而阳极功能层没有明显积碳。



支撑体对  $\text{CH}_4$  的重整可以为阳极的电化学反应提供  $\text{H}_2$ ，而  $\text{H}_2$  电化学氧化生成的  $\text{H}_2\text{O}$  也可以用作  $\text{CH}_4$  的重整。为了进一步改善支撑体对  $\text{CH}_4$  的重整性和抗积碳性能，提高 MS-SOFC 在  $\text{CH}_4$  气氛中的稳定性，采用水溶液注入法，在多孔金属支撑体中注入  $\text{NiTiO}_3$  (NTO)，对其表面进行改性。NTO 在还原气氛中能够分解成  $\text{TiO}_2$  负载  $\text{Ni}$  ( $\text{Ni-TiO}_2$ ) 复合颗粒， $\text{TiO}_2$  表面存在大量氧空位，有助于提高支撑体对  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附性能，从而提高  $\text{CH}_4$  重整活性，此外， $\text{TiO}_2$  通过与金属支撑体界面之间的强交互作用 ( $\text{TiO}_2$  体相的导带电子隧穿通过  $\text{TiO}_2$  表面向  $\text{Ni}$  颗粒迁移，引起  $\text{Ni}$  表面电子密度变化)，可以有效抑制金属支撑体表面积碳。电池在  $650^\circ\text{C}$  的最大功率密度为  $1.04\text{W}/\text{cm}^2$ ，在 96h 恒流放电测试过程中 (电流密度为  $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ )，电池工作电压略有衰减。对电池实际工作过程中的交流阻抗谱进行解卷积，结果表明随 NTO 负载量的增加，电池重整过程、气体扩散过程以及气体与离子耦合反应过程均有不同程度加快。 $\text{O}_2$ -TPO 表明在支撑体中注入 3% (质量) 的 NTO 能够有效抑制积碳。

本书所涉及研究的创新点主要表现为以下方面：

(1) 以金属氧化物为原料，采用流延—丝网印刷—共烧结工艺，制备  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  合金支撑 SOFC，避免了电池制备过程中金属高温氧化腐蚀问题，降低了 SOFC 的材料成本和加工成本。

(2) 以  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$  合金支撑体作为  $\text{CH}_4$  燃料的内重整层。潮湿的  $\text{CH}_4$  首先在金属支撑体中发生水蒸气重整反应，生成的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  到达阳极功能层参与电化学反应，可以有效避免阳极积碳问题。

(3) 在金属支撑体中注入 NTO 溶液，当支撑体处于还原气氛中时，NTO 分解为  $\text{TiO}_2$  负载  $\text{Ni}$  ( $\text{Ni-TiO}_2$ ) 复合颗粒，且复合颗粒均匀地分布在多孔金属骨架表面，这种显微结构，有效地改善了金属支撑体对  $\text{CH}_4$  重整性能和抗积碳性能。

(4) 通过对交流阻抗谱进行解卷积求得弛豫时间分布函数，将高度重合的交流阻抗谱分解为 5 个独立的电化学过程。借助弛豫时间分布函数分析了 MS-SOFC 在  $\text{CH}_4$  燃料中的衰减机理，以及电池运行过程中，NTO 对电化学过程的影响。

本书所涉及技术的研究路线如图 0-1 所示。

#### (1) MS-SOFC 金属支撑体微观结构调控

支撑体由三维网络  $\text{Ni-Fe}$  合金骨架和包覆在表面的  $\text{Ni-TiO}_2$  负载型催化剂颗粒组成。采用流延—烧结—原位还原工艺制备三维网络  $\text{Ni-Fe}$  合金骨架，通过调节流延浆料的黏度、造孔剂添加量、烧结温度和还原温度等工艺参数实现支撑体气孔率和气孔形态的精细调控。 $\text{Ni-TiO}_2$  颗粒通过溶液注入法包覆在  $\text{Ni-Fe}$  合金骨架表面。采用座滴法研究  $\text{Ni-Fe}$  合金表面与 NTO 溶液的润湿规律、活性层的形成及调控因素；调节 NTO 注入量、还原温度、保温时间等工艺参数，实现对

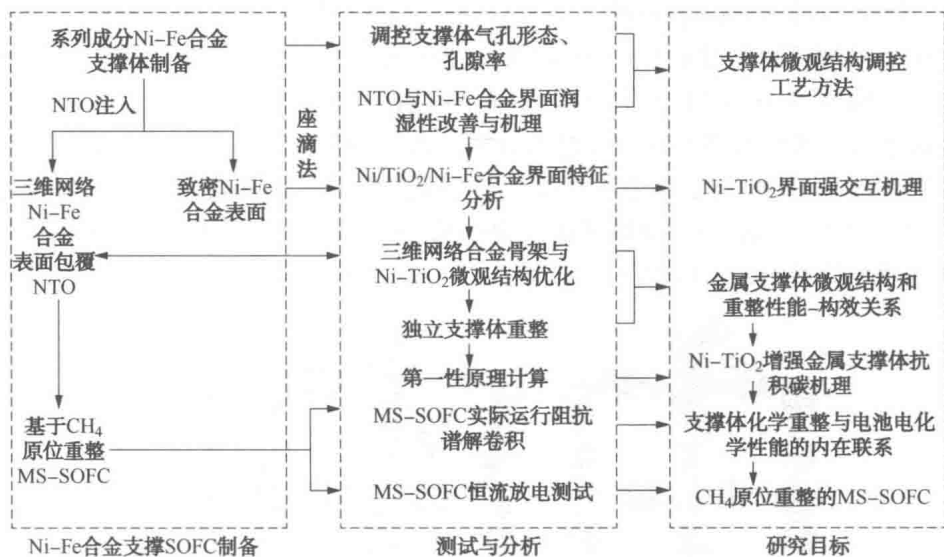


图 0-1 MS-SOFC 技术研究路线

Ni-TiO<sub>2</sub>粒微观形貌的调控。通过 SEM、压汞仪分析金属支撑体比表面积、气孔形态和孔径分布变化。

### (2) MS-SOFC 显微形貌及界面特性表征

Ni-TiO<sub>2</sub>界面交互作用，对支撑体的重整性能和抗积碳性能至关重要。拟通过 XRD、XPS、EDS、SEM 等技术分析 Ni/TiO<sub>2</sub> 两相界面的化学状态、分布特点及其显微结构特征，揭示 Ni-TiO<sub>2</sub> 界面强相互作用机理。MS-SOFC 阳极由 Ni-Fe 合金支撑体和 Ni-GDC 阳极功能层组成。Ni-Fe 合金支撑体的重整性能决定了电化学反应的气体成分，Ni-GDC 阳极功能层提供电化学反应三相界面。项目以流体力学计算模拟为指导，合理调控支撑体和阳极功能层的比例，采用聚焦离子束 (FIB) 对阳极断面进行离子束切割，通过三维重构技术获得三维阳极微观结构。在此基础上，调整制备工艺参数，优化阳极微观结构。

### (3) MS-SOFC 内重整与电化学性能内在关系研究

MS-SOFC 在 CH<sub>4</sub> 中运行，阳极过程是一个多步骤反应过程，CH<sub>4</sub> 先在金属支撑体中发生化学重整，生成的重整气在阳极功能层进一步参加电化学反应，电化学反应生成的 H<sub>2</sub>O 再次参加支撑体的化学重整反应。研究中采用单独的支撑体重整实验，详细研究金属支撑体的成分和微观结构对 CH<sub>4</sub> 重整和抗积碳性能的影响规律；借助弛豫时间分布函数，将高度重合的交流阻抗谱分解为 5 个独立的电化学反应过程，分析化学重整与电化学性能之间的关系，采用 TPO、Raman、XPS、SEM、TEM 等手段，研究电池阳极中积碳分布、含量、形态和石墨化程度，揭示支撑体微观结构与抗积碳性能的构-效关系。



#### (4) $H_2O$ 在 $Ni-TiO_2(110)$ 表面吸附第一性原理计算

阳极抗积碳的关键是  $Ni-TiO_2$  对  $H_2O$  的吸附和解离。项目应用第一性原理计算方法，研究  $H_2O$  在  $Ni-TiO_2(110)$  表面的吸附和解离行为，通过具体的几何结构、电子态密度、电荷转移等性质的分析，解释  $Ni-TiO_2$  界面相互作用的微观物理机制。对于  $H_2O$  吸附和解离过程，以实验获得的晶胞参数为基础，首先构建两种  $TiO_2(110)$  表面对  $Ni$  吸附模型：2b1p 模型和 sub 模型(图 0-2)，然后分别研究这两种模型对  $H_2O$  的吸附行为，图 0-3 为  $H_2O$  在 2b1p 和 sub 模型吸附和解离

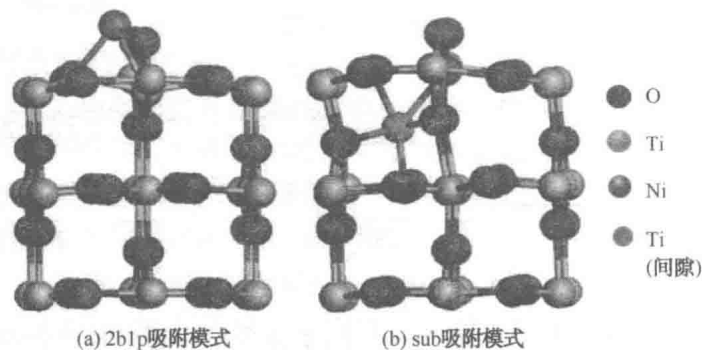


图 0-2  $Ni-TiO_2(110)$  面的侧视图

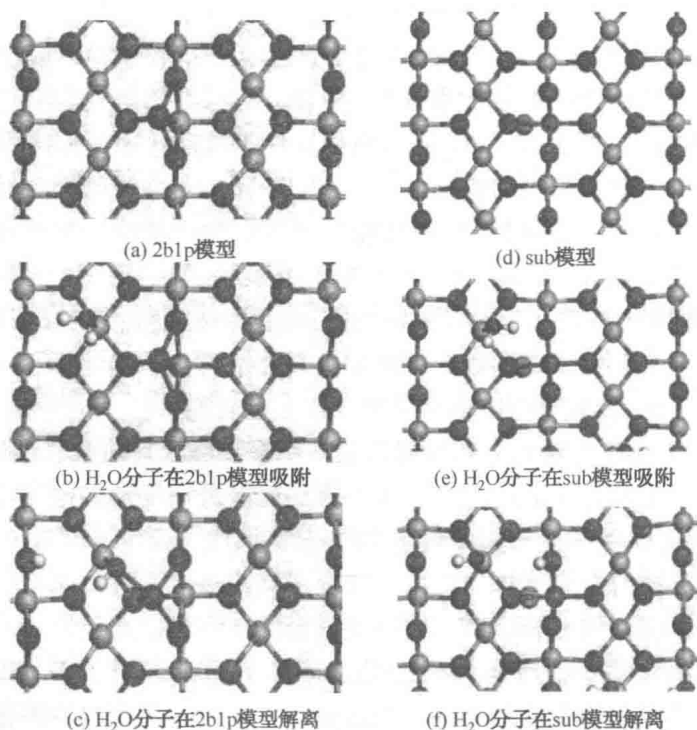


图 0-3  $H_2O$  分子在 2b1p 和 sub 模型吸附和解离顶视图

顶视图。分析  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{Ni-TiO}_2(110)$  表面可能的吸附位置, 并采用 VASP 程序包计算相应的吸附能, 吸附能可由以下公式计算。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate+slab}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}}$$

其中,  $E_{\text{adsorbate+slab}}$ 、 $E_{\text{slab}}$  和  $E_{\text{adsorbate}}$  分别代表吸附前后体系的静态总能量和吸附物( $\text{HO}_2$ )的能量。通过比较不同位置吸附能大小, 分析吸附后  $\text{H}_2\text{O}$  分子与  $\text{Ni-TiO}_2$  表面原子间的成键性质, 获得表面反应活性位置。

# 1 固体氧化物燃料电池

## 1.1 SOFC 工作原理

固体氧化燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)主要由多孔的阳极和阴极,以及致密的电解质,通过烧结复合在一起。其中,阳极和阴极是气体催化反应的场所,电解质的作用是传导  $O^{2-}$ , 其工作原理如图 1-1 所示。

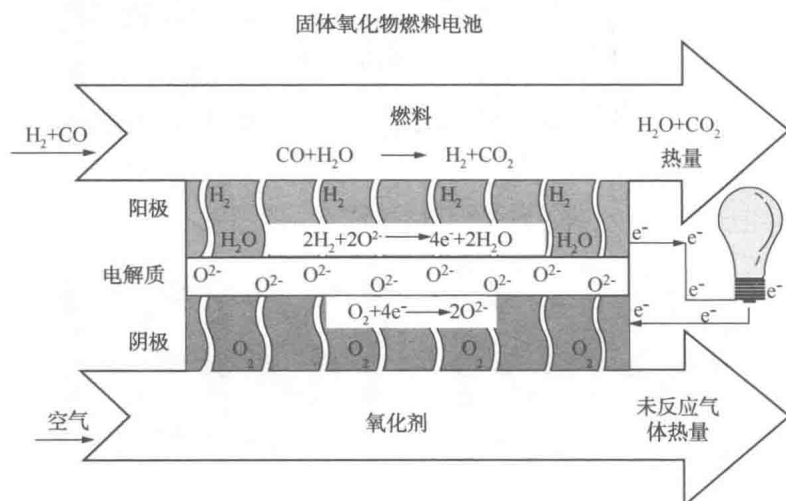


图 1-1 SOFC 工作原理示意图

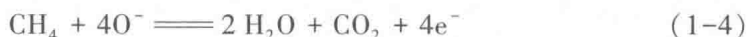
空气中的氧气被吸附在多孔阴极表面,在得到电子的情况下被催化解离为  $O^{2-}$ :



阴极产生的  $O^{2-}$  在氧浓度差作用下通过致密的电解质层迁移至阳极,与阳极的燃料气体发生氧化反应生成水,并释放出电子。电子通过外电路,经过电子负载再次回到阴极,这样就形成了电流回路。

阳极反应:





电池的总反应:



反应生成的水蒸气可以通过气道排出, 只要源源不断地供给燃料气体, 化学能就会连续转变成电能。SOFC 可视为氧浓差电池, 电池产生的电动势, 可根据 Nerst 方程计算:

$$E_r = E^\theta + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1-8)$$

$$E = E^\theta + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right] + \frac{RT}{4F} \ln [p_{\text{O}_2}] \quad (1-9)$$

$$E = E^\theta + \frac{RT}{8F} \ln \left[ \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right] + \frac{RT}{8F} \ln [p_{\text{O}_2}^2] \quad (1-10)$$

式中

$R$ ——气体常数,  $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$T$ ——热力学温度, K;

$F$ ——法拉第常数,  $96485\text{C/mol}$ ;

$p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $p_{\text{CO}}$ 、 $p_{\text{CO}_2}$ 、 $p_{\text{CH}_4}$ ——阳极的  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  分压, Pa;

$p_{\text{O}_2}$ ——阴极侧氧分压, Pa。

对于以  $\text{H}_2$  为燃料的 SOFC, 理论电动势  $E^\theta \approx 1.23\text{V}$ 。SOFC 的电动势主要受温度和气体分压的影响, 常压下, 温度每升高  $100^\circ\text{C}$ , SOFC 电动势下降约  $0.023\text{V}$ 。

## 1.2 SOFC 关键材料

### 1.2.1 阳极材料

SOFC 阳极不仅提供燃料气体反应场所, 而且起到电化学氧化作用, 同时在





使用碳-氢燃料时，阳极还起到重整的作用。对阳极材料进行选择时，必须同时考虑其作用和工作环境，这就要求作为 SOFC 阳极的材料一般应具有：

- (1) 良好的化学稳定性和热稳定性；
- (2) 与其相接触材料的化学相容性，热膨胀匹配性；
- (3) 适当的气孔率，使燃料气体能够源源不断地扩散到电极与电解质界面处，参与电化学反应，并将产生的水蒸气和其他副产物带走，同时又不影响阳极的结构强度；
- (4) 良好的催化活性和足够的表面积，以促进燃料的电化学氧化；
- (5) 高的电子电导率，使反应产生的电子顺利传到外回路产生电流。

目前，常用的阳极材料大致分为：金属阳极材料、金属陶瓷阳极材料和陶瓷阳极材料。由于 SOFC 的运行温度比较高，适合作阳极的金属材料仅限于 Ni、Fe、Co 以及一些贵金属。金属 Ni 具有价格低廉、催化性能良好和化学稳定性相对较高等优点，因而被广泛应用于 SOFC 阳极材料。然而纯金属用作阳极材料也具有其本身的缺陷。首先，金属与电解质材料的热膨胀系数(CTE)不匹配，导致界面处产生热应力；其次，在温度降低或电流密度较大的条件下，容易产生高的过电位。此外，金属作为阳极材料经过长时间的高温，会产生蒸发、烧结、金属毒化等问题，使电池性能逐渐衰减，因此纯金属单独作为 SOFC 阳极材料受到很大限制，一般很少采用。

金属陶瓷复合材料是通过将具有催化活性的金属分散在电解质材料中得到的，这样既保持了金属阳极的高电子电导率和催化活性，同时又增加了材料的离子电导率，改善了阳极与电解质 CTE 不匹配的问题。Ni-YSZ 是目前使用最广泛的金属陶瓷复合阳极，当 YSZ 含量达到 40%~60%，能够形成连续的网络结构，使 NiO 有效分散，且 CTE 与电解质材料接近，能够提高电池耐热循环性能，当 Ni 含量高于 30%时，能形成连续网络结构，提高阳极电子导电性。此外，在高温还原气氛下，NiO-YSZ 体系中的 NiO 被还原成 Ni，体积收缩，可以提高阳极孔隙率。尽管如此，NiO-YSZ 仍然存在一些难以解决的问题：①在氧化还原(redox)循环过程中，Ni-YSZ 阳极伴随着体积的变化，可能导致脆性的 YSZ 陶瓷材料破裂；②在 SOFC 高温运行过程中，细小的 Ni 颗粒很容易团聚长大；③在以碳-氢气体作为燃料时，Ni-YSZ 很容易产生硫毒化或者碳沉积。

由于钙-钛矿结构氧化物在很宽的氧分压和温度范围内能够保持结构和性能稳定，在寻找耐硫和抗积碳阳极材料过程中受到极大关注。钙-钛矿型化合物分子式  $ABO_3$ ，是简单立方点阵，空间群为  $Pm\bar{3}m$ 。它具有高度的几何和化学匹配性，严格化学计量比的钙-钛矿氧化物电导率很低，但是可以通过在其 A 位和 B 位掺杂进行改性。掺杂的钙-钛矿氧化物可表现出混合导体