

固体氧化物燃料电池电极材料的 制备及电化学性能



李 强◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

013069824

TM911.4

22

固体氧化物燃料电池电极材料的 制备及电化学性能



李 强◇著



TM911.4
22



北航

C1677683



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极材料的制备及电化学性能 /
李强著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013.6
ISBN 978-7-81129-598-6

I. ①固… II. ①李… III. ①燃料电池-电极-材料
-研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 072283 号

固体氧化物燃料电池电极材料的制备及电化学性能
GUTI YANGHUAWU RANLIAODIANCHI DIANJI CAILIAO DE ZHIBEI JI
DIANHUAXUE XINGNENG

李 强 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 880 × 1230 1/32
印 张 9
字 数 190 千
版 次 2013 年 6 月第 1 版
印 次 2013 年 6 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-598-6
定 价 22.00 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

目 录

1 燃料电池简介	1
1.1 燃料电池的工作原理	2
1.2 燃料电池的优点	4
1.3 燃料电池的种类和特点	5
1.4 固体氧化物燃料电池及其优点	8
1.5 SOFC 的发展现状及趋势	19
1.6 SOFC 研究的背景及意义	27
参考文献	30
2 固体氧化物燃料电池阴极材料的分类及其发展现状	41
2.1 SOFC 阴极材料基本要求	41
2.2 SOFC 阴极反应动力学	43
2.3 SOFC 阴极材料的分类	45
2.4 SOFC 复合阴极的研究进展	67
参考文献	76
3 固体氧化物燃料电池阳极材料的分类及其发展现状	93
3.1 SOFC 阳极材料基本要求	93
3.2 SOFC 阳极反应动力学	95
3.3 SOFC 阳极材料的分类	99

参考文献	109
4 钙钛矿结构 A_2BO_4 型电极材料的制备与电化学性能研究	
.....	116
4.1 电极材料的合成与电极的制备	116
4.2 电极材料的性能测试	118
4.3 电极活性及电极反应动力学研究方法	120
4.4 阴极电化学性质与电极反应过程研究方法	121
4.5 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 的合成与性能研究	123
4.6 $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ 的合成与性能研究	135
4.7 $Sm_{2-x}Sr_xNiO_4$ 的合成与性能研究	143
4.8 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的合成与性能研究	151
4.9 $La(Sr)_2Cu_{1-x}M_xO_4$ ($M = Co, Fe$)的合成与电化学性能研究	158
4.10 双掺杂 $La_{1.6}Sr_{0.4}Ni_{1-x}Cu_xO_4$ 的合成与电化学性能研究	175
参考文献	182
5 类钙钛矿结构复合阴极材料的制备与电化学性能研究	
.....	188
5.1 复合阴极的制备	188
5.2 复合阴极材料的物相及高温化学相容性分析	189
5.3 CGO 掺杂量对复合阴极性能的影响	192
5.4 LSN-40CGO 复合阴极的交流阻抗分析	194
5.5 氧分压对 LSN-40CGO 复合阴极电化学性能的影响	195
5.6 LSN-CGO 复合阴极的阴极极化性能	197

5.7	LSN - 40CGO 复合阴极的热循环性能测试	199
5.8	LSN - Ag 复合阴极的表征与性能测试	203
	参考文献	210
6	钙铁石结构阴极材料的制备与电化学性能研究	213
6.1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ 阴极材料的合成与性能研究	215
6.2	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ 阴极材料的合成与性能研究	226
6.3	$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 阴极材料的制备与电化学性能 研究	235
	参考文献	246
7	钙铁石结构复合阴极材料的制备与电化学性能研究 ...	249
7.1	CFC - CGO 复合阴极的制备与电化学性能	249
7.2	CFM - CGO 和 CFM - Ag 复合阴极的制备与 电化学性能	259
	参考文献	270

1 燃料电池简介

随着全球工业的发展及人口的迅速增长,地球上的资源将越来越短缺。美国能源信息署(EIA)统计结果显示,2010年世界能源需求量已达到106亿吨油当量,据预测,2025年将达到136.5亿吨油当量。传统的发电方式大多是先由石油、天然气等化石能源中的化学能通过燃烧的方式转化为热能,再由热能推动机械设备产生机械能,最后转换为电能。这种能源转换过程受到卡诺循环(Carnot Circle)的限制,同时卡诺热机在生产过程中产生的大量粉尘、二氧化碳、氮氧化物和硫化物等有害物质及噪声,对人类的生存及环境构成了很大的威胁。为此,寻求能量转换效率高和环境友好的新能源技术已成为当前世界面临的重要课题,其中燃料电池技术已被公认为21世纪最重要的能源技术之一。

燃料电池是一种将存储在燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。在催化剂的协助下,燃料电池内部发生氧化还原反应,不经过剧烈燃烧就能直接将燃料氧化并产出电能,因此其能量转换效率不受卡诺循环的限制,其能量转换率高达60%~80%,实际使用效率则为普通内燃机的2~3倍。燃料电池技术与其他能源技术相比,具有效率高、无噪音、低污染等传统热机在本质上无法比拟的优点。

燃料电池的工作原理是 1839 年由英国人 Grove^[1] 首先提出的。他以稀硫酸为电解液,制成了最早的氢-氧燃料电池,该电池可于室温下产生电能。而将固体氧化物电解质应用于燃料电池这一设想直到 1899 年才由 Nernst^[2] 提出。在 1937 年, Baur 和 Preis^[3] 首先展示了操作温度为 1 000 ℃ 的固体氧化物燃料电池,这标志着固体氧化物燃料电池发展的开始。近二三十年来,由于一次能源的匮乏和环境问题的突出,人类开始转而开发利用新的清洁再生能源。特别是 20 世纪 70 年代世界石油危机之后,世界各国开始意识到提高能源使用效率以及降低对石油依赖程度的重要性。燃料电池发电技术是继火力、水力、核能发电技术后的第四代发电技术^[4]。燃料电池是一种不经过燃烧直接将化学能转变为电能的高效发电装置,具有发电效率高,在能源转化过程中无噪音及低污染的特性,因此燃料电池发电技术被认为是 21 世纪最有希望推广的发电技术,成为各发达国家能源科技研究与发展的重点。

1.1 燃料电池的工作原理

燃料电池的工作原理如图 1-1 所示。^[5] 燃料电池工作时,含有 C-H 键的化合物或氢气作为燃料以气体分子的形态被导入阳极,发生氧化反应并释放出电子,电子再由阳极经外部回路通过负载到达阴极,同时为外界提供电能。在阴极,氧化剂(一般为空气或氧气)得到来自外电路的电子发生还原反应,氧气分解成氧原子,然后被还原成氧离子(O^{2-}),与电解质中的氧空

位复合。在氧浓度梯度的作用下,氧空位在电解质中从阳极侧逐渐向阴极侧扩散迁移,最终达到电解质-阴极界面,参加反应。燃料电池在工作时不经过燃烧的过程,以电化学反应的方式在将氢与氧结合成水的同时将化学能转换为电能。在阴极和阳极发生的半反应与总反应如下所示。

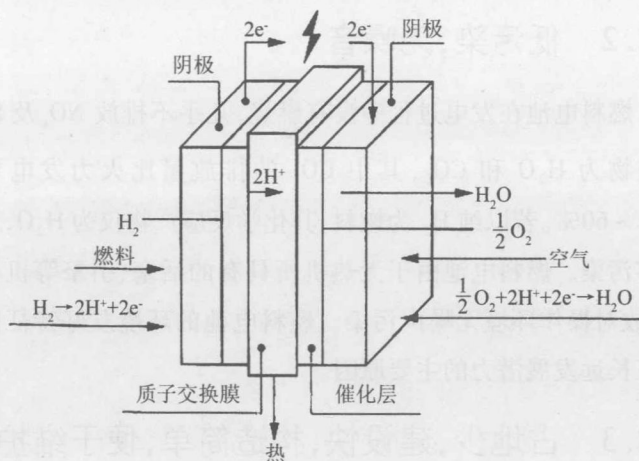
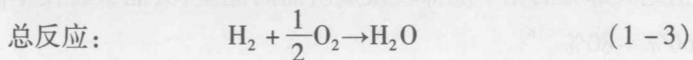
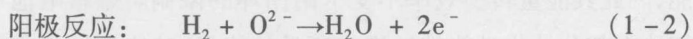
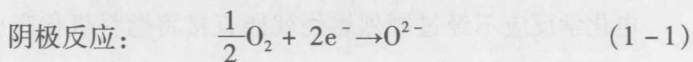


图 1-1 燃料电池工作原理示意图

1.2 燃料电池的优点

1.2.1 高能量转换效率

电化学反应不经过剧烈燃烧就能直接将燃料氧化产出电能,因此其能量转换效率不受卡诺循环的限制。燃料电池可以把绝大部分的化学能都转换成所需的能量,其能量转换率高达60%~80%。^[6]

1.2.2 低污染,无噪音

燃料电池在发电过程中没有燃烧,几乎不排放 NO_x 及 SO_x ,反应物为 H_2O 和 CO_2 ,其中 CO_2 的排放量比火力发电要少40%~60%。若以纯 H_2 为燃料,其化学反应产物仅为 H_2O ,可实现零污染。燃料电池由于无热机所具有的活塞、引擎等机械部分,故对操作环境无噪声污染。燃料电池的环境友好特征是其具有长远发展潜力的主要原因。

1.2.3 占地少,建设快,构造简单,便于维护保养

燃料电池发电厂一般不像常规火电厂那样有复杂的锅炉、汽轮发电机等大型设备,因而占地面积小。燃料电池可实行模块化组合,容量可大可小,布置可集中可分散,制造、维护十分方便,建设周期短,易于根据实际需要分期建设。^[7]当燃料电池的

负载有变动时,它会很快响应,故无论超过额定功率还是低于额定功率运行,它都能承受,并且效率变化不大。这种优良性能使燃料电池可在用电高峰时作为储能、调峰的电池使用。

1.2.4 燃料来源广泛,补充方便

甲醇、天然气、煤气、含氢废气、液化石油气、轻油、柴油、汽油等经过净化和重整后均可作为燃料电池的燃料。利用现有的加油站系统,采用与汽车加油大体相同的燃料补充方式,短时间内即可完成燃料的补充。^[8,9]

1.3 燃料电池的种类和特点

至今已开发出的燃料电池有多种类型,按照所使用电解质种类的不同,大致可以分为以下五大类:

- (1) 磷酸燃料电池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC);
- (2) 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC);
- (3) 熔融碳酸盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC);
- (4) 碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell, AFC);
- (5) 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)。

各类电池的反应类型和重要特性如表 1-1 及图 1-2 所示。^[10-13]

表 1-1 燃料电池的类型及其特性

	磷酸 燃料电池	质子交换膜 燃料电池	熔融碳酸盐 燃料电池	碱性 燃料电池	固体氧化物 燃料电池
简称	PAFC	PEMFC	MCFC	AFC	SOFC
工作温度(℃)	160 ~ 220	50 ~ 80	620 ~ 660	60 ~ 90	600 ~ 1 000
工作效率(%)	55	50 ~ 60	60 ~ 65	50 ~ 60	55 ~ 65
电解质	35% ~ 50% KOH	PEM	浓缩磷酸	Li_2CO_3 / Na_2CO_3	YSZ
可用燃料	天然气、 甲醇、轻油	天然气、 甲醇、汽油	天然气、 甲醇、石油、 煤炭	精炼氢气、 电解副产 氢气	天然气、 甲醇、石油、 煤炭
特性	进气中 CO 会导致催化 剂中毒,发 热可利用	功率密度 高,体积小, 质量小,低 腐蚀性及低 温性,较易 选择材料	不受进气 CO 影响,反 应时需循环 使用 CO_2 , 发热可利用	需使用高 纯度氢气 为燃料,低 腐蚀性 及低温 性,较易 选择材料	高温反应时 不需要催化 剂的特殊作 用,发热可 利用
用途	共发电, 机动车电 源	发电站,机 动车电源, 便携式电源	固定式发电 装置	航天, 交通工具	固定式发 电装置,居 民电源

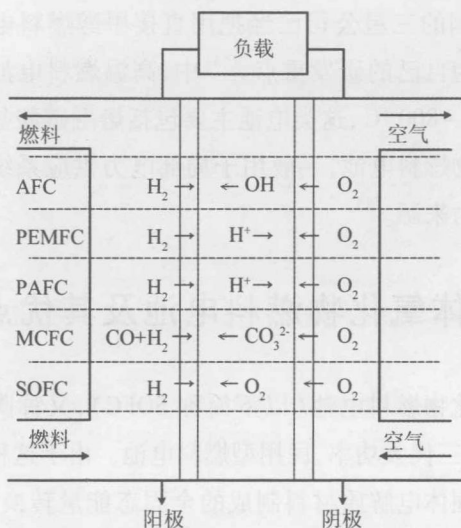


图 1-2 燃料电池电化学反应类型示意图

磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池和碱性燃料电池这三类燃料电池已有部分商品化产品出售,目前主要任务是进一步完善工艺和降低成本。质子交换膜燃料电池在 90 年代发展很快,在实验室内已制成性能优良的便携式电源和机动车电源,但价格太贵,亟须降低成本,短期内难以推广。

质子交换膜燃料电池和磷酸燃料电池属于低温操作型燃料电池,操作温度在 $80 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。低温型的燃料电池可应用于便携式电源。目前,以质子交换膜燃料电池及其衍生产品——直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell)为微型燃料电池发展的主流,主要应用在便携式电源、机动车电源、可携式移动电话以及手提电脑等方面。其中,日本的日立、富士、

NEC 以及韩国的三星公司已经把用直接甲醇燃料电池代替锂离子电池作为自己的研发重点。^[14]中、高温燃料电池的工作温度一般在500~800℃,这类电池主要包括熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池,一般用于局部电力供应系统或作为大型电厂的电力来源。^[15]

1.4 固体氧化物燃料电池及其优点

固体氧化物燃料电池(以下简称 SOFC),又称陶瓷膜燃料电池,它是第三代大功率、民用型燃料电池。由于这种燃料电池是一种采用固体电解质材料制成的全固态能量转换装置,只在气相与固相条件下即可工作,所以其原理比其他任何一种燃料电池都要简单。SOFC 不会有 PAFC 和 MCFC 电池所面临的电解质腐蚀及流失等问题。^[16]另外,电池在高温下工作,电极反应很迅速,无须采用贵金属电极,因此电池的成本大大降低。而且电池产生的废热可以作为热源供给联合循环发电系统的其他部分使用,能量综合利用效率能达到 65% 以上。^[17]更为重要的是 SOFC 具有多燃料适应性,不仅可以使使用氢气和一氧化碳等燃料,而且可以使用天然气、液化气、煤气等烷烃类燃料,还可以直接使用甲醇、乙醇、二甲醚、汽油、柴油等液体燃料。^[18,19]由于在高温下碳氢燃料可以在电池内部重整,因而 SOFC 不需要昂贵的外部燃料重整装置,降低了成本,从而可以作为汽车电源、微型充电器等可移动电源,以及家庭小型发电装置和偏远地区分散式电源。这些优点使得 SOFC 有着很广泛的应用前景。^[20,21]20 世纪 90 年代以后,随着材料与工艺研究的迅速发展,人们对

SOFC 所需材料的研究也更加深入。目前许多国家机构和企业都在积极开展这方面的研究工作,并渴望早日实现 SOFC 材料商品化。

1.4.1 固体氧化物燃料电池的工作原理

固体氧化物燃料电池是一种利用电化学反应将化学能转换成电能的装置,在发电过程中涉及多个物理和化学过程,并且这些过程同时发生在电池的阳极、阴极、电解质、连接体和外电路中。其中最为典型的基本结构包括一个致密的电解质(Electrolyte)及多孔的阳极与阴极(Porous Anode and Cathode)。与其他的燃料电池相同,SOFC 在工作时将燃料气及氧化气分别通入阳极和阴极,氧化气中的氧分子吸附在阴极表面并分解成氧原子(O_{abs}),然后氧原子扩散到气体-电极-电解质的三相界面(Triple Phase Boundary, TPB),与通过外回路的电子结合成氧离子(O_{TPB}^{2-})。这时,氧离子在电解质两侧的电位差与浓度差驱动力的作用下,通过固体电解质内的氧空位扩散到阳极;同时,燃料气进入阳极反应活性位,与氧离子发生氧化反应生成水并释放出电子,从而产生直流电。^[22,23]其工作原理如图1-3所示。

电池的反应过程可分为以下几个部分。

阴极过程:氧化气通过多孔阴极扩散到电解质与阴极的界面处,即三相界面区域。进入阴极的氧分子在三相界面区域进行吸附并解离成活性氧原子,然后氧原子获取外电路传导过来的电子发生还原反应。其反应过程可用 Kröger-Vink 符号表示为^[24,25]:

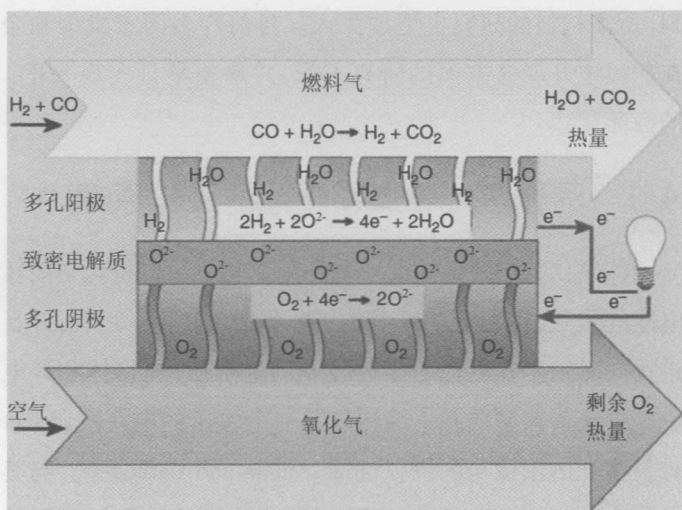
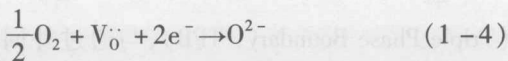


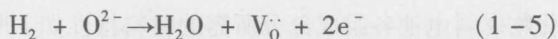
图 1-3 SOFC 工作原理示意图



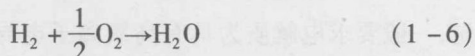
反应(1-4)生成的氧离子通过扩散进入到电解质中的氧空位而成为晶格氧。

电解质离子传导过程:在阳极和阴极两侧氧浓度差的驱动下,阴极侧形成的氧离子通过电解质的氧空位向阳极侧迁移,并在那里通过氧化反应被氢气消耗掉。

阳极过程:在阳极气室,燃料氢气通过多孔阳极扩散至阳极的三相界面,经过吸附和解离生成活性氢原子,随后被来自电解质中的氧离子氧化而生成氢离子和电子,其中电子通过阳极中的导电相与连接体和外电路相连接,氢离子与通过电解质扩散过来的氧离子发生反应生成水。该反应的过程可表示为:



外电路过程:阳极生成的电子在阳极和阴极间电位差的驱动下,经过外电路到达阴极形成闭合回路,为外界供电。电池的整个反应过程可用一个简单的氧化反应方程式来描述:



以 H_2 为燃料时,电池的电动势可由 Nernst 方程得出:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1-7)$$

其中, E^0 为标准压力下的电动势, p_{O_2} 、 p_{H_2} 分别为阳极和阴极处的氧气分压与氢气分压, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气分压。

实际上,燃料电池的输出电压与理论电压之间会存在差异,其中的原因是电池的阻抗损失和电极的极化损失。此外,气体在电极中扩散也会产生浓差极化损失等。

1.4.2 固体氧化物燃料电池的基本组成及材料特性

单体燃料电池一般由电解质、阴极、阳极和连接体材料组成。在选择合适的燃料电池材料时,不仅要考虑各种材料的电化学活性,而且材料的物理性质对电池性能的影响也不容忽视。此外,材料彼此间是否具有化学相容性,也是决定组装后的燃料电池性能能否达到预期目标的重要因素之一。^[26,27] 由于这些材料需要在温度很高的氧化或还原气氛下工作,因此必须考虑的一些性质包括:材料的高温化学稳定性和化学相容性,离子、电子电导率,热膨胀系数之间的匹配性以及机械强度等。固体氧