

固体氧化物燃料电池的研究进展

卢俊彪, 张中太, 唐子龙

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京100084)

摘要: 回顾了固体氧化物燃料电池的发展历史以及目前发展状况。介绍了固体氧化物燃料电池的工作原理以及作为燃料电池的阳极、阴极、电解质和连接材料的选择依据。评述了分别应用于阳极、阴极、电解质以及连接材料的材料目前的研究状况和面临的一些问题。最后提出了固体氧化物燃料电池能够得以应用必须解决的一些瓶颈因素。

1 前言

燃料电池(FuelCell)经历了第1代碱性燃料电池(AFC), 第2代磷酸燃料电池(PAFC), 第3代熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)后, 在20世纪80年代迅速

发展起了新型固体氧化物燃料电池(SOFC)^[1]

。该电池具有诸多的优点, 比如: 避免了使用液态电解质所带来的腐蚀和电解质流失等问题; 电极反应过程相当迅速; 无需采用贵金属电极因而降低了成本; 能量的综合利用效率可从单纯60%电效率提高到80%以上; 燃料范围广泛, 不仅可以用H₂

, CO等作燃料, 而且可以直接用天然气、煤气化气和其它碳氢化合物如甲醇等作燃料; 可以承受较高浓度的硫化物和CO的毒害, 因此对电极的要求大大降低; 使用具有电催化作用的阳极可以在发电同时生产化学品, 如制成燃料电池反应器等^[2]

。目前世界各国都在积极投入SOFC技术的研发, 与之相应的燃料电池堆的设计也从1984年就开始了。1997年10月在新西兰运行了100kW的固体氧化物燃料电池; 德国用80个平面型电池建立了功率为10kW的平面型燃料电池堆^[3]。

而目前SOFC存在着许多问题, 如: 阴极材料会逐渐烧结, 阳极材料则会发生团聚导致电极气孔率和活性下降, 电解质与阴极发生界面反应形成高阻的第二相, 加速电池的衰退和电池寿命的缩短。并且太高的温度也对密封和连接材料提出了非常苛刻的要求, 从而增加了电池放大和组装的困难^[4]

。目前还面临着造价

太高的难题。西门子-西屋公司生产的新

型SOFC电池堆的造价高达 10×10^4 美元/kW, 与传统能源相比它必须降价到3000美元/kW才有竞争实力^[5]。

2 SOFC的工作原理

SOFC主要由阴极、阳极、电解质和连接材料组成。其工作原理如图1所示, 燃料电池在运行过程中,

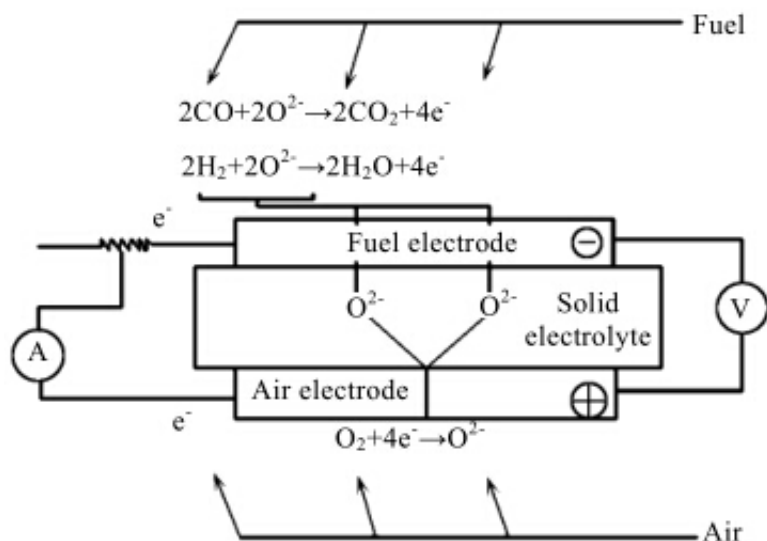


图1 SOFC 的工作原理图

Fig.1 Operating principle of SOFC

在阳极和阴极分别送入还原、氧化气体后，氧气在多孔的阴极上发生还原反应，生成氧负离子。氧负离子在电解质中通过氧离子空位和氧离子之间的换位跃迁达到阳极，然后与燃料反应，生成 H_2O 和 CO_2

，因而形成了带电离子的定向流动。通过负载输出电能，化学能就转变成电能。不妨设电池的开路电压为 E_0 ；阴极氧分压为 $P_0(c)$ ，阳极的分压为 $P_0(a)$ ；电化学反应的自由能设为 ΔG ，它们的关系可以表示为：

$$E_0 = -\Delta G / nF = (RT / nF) \ln P_0(c) / P_0(a)$$

式中， R 为气体常数， T 为绝对温度， F 为法拉第常数， n 为氧的电子当量。当工作温度为 1000°C 时，若采用纯氢气和空气，SOFC 的开路电压约为 1 V 。

实验表明随着电流密度的增加，电池的电压降低，输出能量出现最大值。典型的电压，输出能量与电流密度的关系如图2所示^[6]。

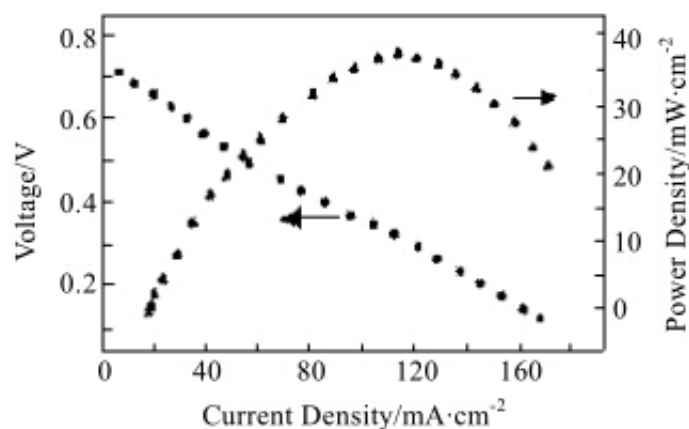
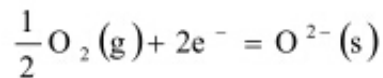


图2 燃料电池的 $V-I$, $P-I$ 关系曲线

Fig.2 Relationship curves of $V-I$, $P-I$ for fuel batteries

3 SOFC的阴极材料

阴极又叫空气极, 氧气在阴极上还原成氧负离子, 反应如下:



因此作为阴极材料必须满足以下要求: (1)要求电极材料具有较大的电子电导能力; (2)必须保持化学和维度的稳定性; (3)与电池其它材料具有好的热匹配性; (4)必须与电解质和连接材料具有好的相容性和低的反应性; (5)应该具有多孔属性, 使得氧气能够很快地传送到电解质与阴极界面上。

可用作阴极材料的有贵金属, 掺锡的 In_2O_3 , 掺杂的 ZnO_2 , 掺杂的 SnO_2 等。但

这些材料或价

格昂贵, 或热稳定性差, 所

以20世纪70年代以后就被新开发出来的钙钛矿型氧化物

所取代^[7]

。由于在氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 电解质高温

SOFC中, LaCoO_3 , LaFeO_3

更容易与YSZ发生反应, 在界面上生成电导率很小的 LaZr_2O_7

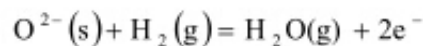
。当Sr掺杂量在0.3左右时, 界面反应产生的 SrZrO_3

电导率更低, 故此人们常把 LaMnO_3

作为阴极的首选对象。另外掺杂的 YMnO_3 , $\text{AgBi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ 等材料也被认可用作SOFC的阴极材料^[8]。

4 SOFC的阳极材料

阳极又叫燃料极, 从阴极扩散过来的氧负离子在电解质与阳极的界面处发生如下的化学反应:



因此, 阳极材料必须在还原性气氛中具有稳定性、良好的导电性并且电极材料必须具备多孔性以利于把氧化产物从电解质与阳极的界面处释放出来。最早, 人们使用焦炭作为阳极, 而后采用金属。由于Ni的价格较为便宜, 故此被普遍采用^[9]

。但是Ni的热膨胀系数比YSZ稍大, 并且在电池的工作温度下, Ni会发生烧结, 从而使得电极的气孔率降低。故此常常把Ni与YSZ粉末混合制成多孔金属陶瓷, YSZ既是Ni的多孔载体, 同时又是Ni的烧结抑制剂。而且该材料与YSZ电解质的粘结力好, 热膨胀系数匹配。金属陶瓷中, 当Ni含量小于30%时, 离子电导占主导, 含量在30%以上, 电导率有3个数量级以上的突变, 如图3所示^[10]

。Fukui等发现, Ni/YSZ的热膨胀系数随Ni含量的增

加而线性增大^[11], 如图4所示。综合考虑电导率和热膨胀系数, 一般采用Ni占35%左右。

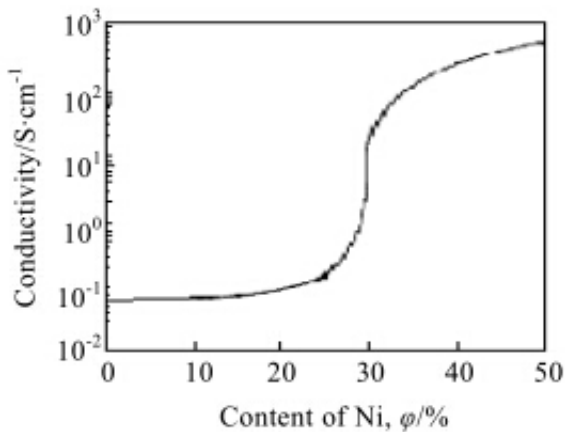


图3 Ni/YSZ 的电导率与 Ni 含量关系

Fig.3 The dependence of conductivity of Ni/YSZ on Ni content

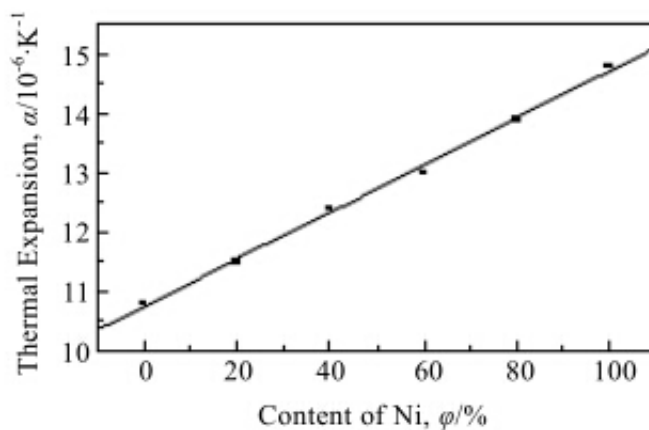


图4 Ni/YSZ 膨胀系数(α)与 Ni 含量关系

Fig.4 Relationship between α of Ni/YSZ and Ni content

5 SOFC的电解质材料

在SOFC系统中,电解质的主要功能在于传导氧离子。因此要求电解质有较大的离子导电能力和小的电子导电能力;必须是致密的隔离层以防止氧化气体和还原气体的相互渗透;能保持好的化学稳定性和较好的晶体稳定性。随着SOFC研究的不断深入,先后出现了4种电解质材料:ZrO₂基固体电解质;CeO₂基电解质材料;Bi₂O₃基电解质材料和LaGaO₃基材料。

5.1 ZrO₂基固体电解质

常温下,纯ZrO₂属单斜晶系,1100℃不可逆地转变为四方晶体结构,在2370℃下进一步转变为立方萤石结构,并一直保持到熔点2680℃。单斜和四方之间的相变引起很大的体积变化(5%~7%),易导致基体的开裂。通过在ZrO₂基体中掺杂一些二价和三价的金属氧化物,可以保持其完全稳定的立方萤石结构,避免相变的发生^[12]。并且掺杂物将在材料中形成缺陷。

掺杂后,ZrO₂中产生了较多的氧空位,氧离子通过这些空位来实

现离子导电。 Y_2O_3

等掺杂量达到某一值时, 离子电导出现最大值, 如图5所示。其原因在于缺陷的有序化和缺陷缔合和静电作用。目前 Y_2O_3 的最佳掺杂量一般都控制在8at%左右^[13]。

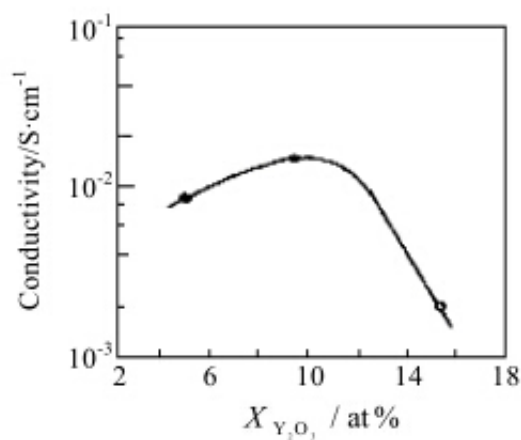


图 5 ZrO_2 电解质电导率与 Y_2O_3 掺杂量的关系

Fig.5 The dependence of ZrO_2 conductivity on Y_2O_3 doping content

5.2 CeO_2 基电解质材料

掺杂的 CeO_2 也是颇具潜力的电解质材料。纯的 CeO_2

具有单一的萤石结构, 掺杂后具有比YSZ高的离子电导率和低的活化能。Mogensen认为因为迁移率的变化, 使材料表现出图6中所示的规律^[14]

。而迁移率与掺杂物质的半径以及它们与主体离子的结合能有关, 因此半径相匹配、结合能较低的氧化物掺杂应该具有较高的离子电导能力, 但也出现了Gd这个反例。

同时 CeO_2 在还原气氛下部分 Ce^{4+} 离子将被还原为 Ce^{3+}

, 而产生电子电导, 从而降低电池的能量。通过二级掺杂或者利用双层膜结构可以降低材料的电子电导^[15]。

5.3 Bi_2O_3 基电解质材料

Bi_2O_3

基材料是另一类

重要的电解质材料, 它在低温下

具有较高的离子电导, 如表1所示。萤石结构的 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

在熔点附近具有约为0.1S/cm的电导率。原因在于 Bi^{3+} 具有易于极化的孤对电子并且 Bi_2O_3

离子之间键能较低, 故晶格中氧空位的迁移率较高。

但常温下 Bi_2O_3 为单斜晶系, 是一种电子导体并且低氧分压下易被还原成金属铋而降低离子电导能力。

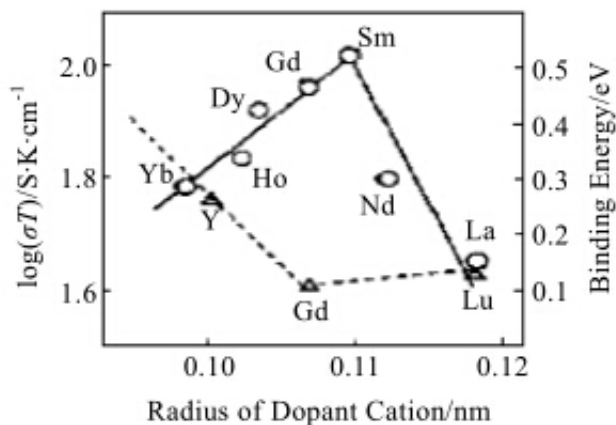


图 6 CeO_2 电解质电导率与掺杂物的关系

Fig.6 The relationship between CeO_2 conductivity and doped materials

表 1 Bi_2O_3 相结构及对应的电导率转换效率

Table 1 Phase structure and corresponding conductivity changing ratio of Bi_2O_3

Material	Phase	Carrier	$\sigma/S \cdot cm^{-1}$
α - Bi_2O_3	Monocline	Electron and hole	$1 \times 10^{-4} \sim 1$
β - Bi_2O_3	Cubic	Electron and ion	$1 \times 10^{-4} \sim 0.1$
γ - Bi_2O_3	bcc	Electron and ion	1×10^{-4}
δ - Bi_2O_3	fcc	Oxygen ion	1×10^{-1}

Takahashi等研究了 Bi_2O_3 - Ln_2O_3

($Ln=La, Y, Gd$ 等)二元体系稳定了

δ 相,但是由于没有形成有效缺陷以及 Ln_2O_3

本身离子导电性较差的缘故,使体系离子电导率较差^[16]

。Meng等进行了三元体系的研究,发现可在稳定 δ 相的同时使电导率的降低最小^[17]。

5.4 $LaGaO_3$ 基电解质材料

近年来, Ishihara等发现钙钛矿

结构的 $LaGaO_3$ 基材料在较大的氧分压范围($1.013 \times 10^{-12} Pa \sim 1.013 \times 10^{-8}$

Pa)内具有良好的离子导电性,电子电导可以忽略不计^[18]。钙钛矿结构中, A位的 La^{3+} 可以被 Sr^{2+} , Ba^{2+}

等取代, B位的 Ga^{3+} 可以被 Mg^{2+} , Fe^{2+}

等取代,为维持电中性,就会形成氧空位,从而大幅度地增加离子电导率。A位和B位的掺杂量 x 均在10%~30%。Hua

ng等测量了 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg$

$0.1O_{2.85}$ 在570 和800 电导率分别为0.011S/cm和0.104S/c

m^[19]

。钙钛矿型电解质是很有希望的中温SOFC电解质材料,但材料制备和低温烧结,薄膜化难度大,工作条件下的长期稳定性有待于进一步研究。

6连接材料

连接材料用于电池之间的连接,其必须具备以下一些性质:(1)近乎100%的电子导电;(2)保证材料在电池运行中具有好的稳定性;(3)具有低的氧气、氢气渗透能力;(4)热膨胀系数应当与电解质和电极材料相匹配;(5)不能与电解质、电极和其它导电材料发生化学反应。常

用材料主要是铬酸镧基材料。当 La^{3+} 和 Cr^{3+}

位被低价的离子(Ca, Mg, Sr等)所取代时,材料的电导率将迅速增大^[20]。有些替代还可以改善铬酸镧的烧结性能,从而获得较为致密的连接材料。

7 SOFC的展望

广大的科研工作者经过近半个世纪的不断探索,在高温SOFC技术开发中已取得较好的成绩,但是还存在着许多关键性的问题有待于解决,集中表现为:(1)制备既薄又致密的电解质,目前还存在一些问题;(2)由于热膨胀系数存在较大差异,在电池运行过程中会产生应力,将导致SOFC性能下降;(3)从反应模型分析,氧的吸附、离解、氧离子在表面或者在阴极体内的传输哪一步控制反应的速率,仍有不同的看法。因此很难有针对性地提出改进结构的整体方案;(4)开发和研制高离子电导率的新型固体电解质还要做很多工作。随着这些问题的解决,清洁、高效的SOFC将会有—个广泛的市场前景和发展空间。

参考文献

- [1]Song Yanbin(宋彦彬), Li Jihong(李纪虹), Sun Li(孙立). Journal of Shenyang Electric Power Institute(沈阳电力高等专科学校学报)[J], 2001, 3(1): 5
- [2]Tan Xiaoyao(谭小耀) et al. Journal of Shandong Engineering Institute(山东工程学院学报), 2001, 3(1): 1
- [3]Singhal S C. Solid State Ionics[J], 2000, 135: 305
- [4]Minh N Q. J Am Ceramic Soc[J], 1993, 76: 563
- [5]Osamu Yamamoto. Electrochemical Acta[J], 2000, 45: 2423
- [6]Anderson H U, Kuo J H. Proceeding of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells[C]. Pennington: The Electrochemical Society, 1989: 111
- [7]Fukunaga H et al. Solid State Ionics[J], 2000, 132(3-4): 279
- [8]Huang T J. Materials Science and Engineering[J], 2003, 103(3): 207
- [9]Chen Jigui(陈继贵), Li Haibin(李海滨). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 986
- [10]Xu Li(旭俐) et al. Bulletin of Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)[J], 2001, 1: 24
- [11]Ukui, T et al. Journal of Power Sources[J], 2002, 110(1): 91
- [12]Yao Weihua(尧巍华), Tang Zilong(唐子龙), Luo Shaohua(罗绍华). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(8): 665
- [13]Wang Jinyan(王金艳). Journal of Baoji College of Arts and Science(宝鸡文理学院学报)[J], 2001, 21(2): 128
- [14]Mogensen M. Journal of the Electrochemical Society[J], 1994, 141(8): 2122
- [15]Ihara M, Matsuda K, Yokoyama C. Kagaku Kogaku Ronb-unshu[J], 2003, 29(2): 208
- [16]Prasad N S et al. Journal of Solid State Chemistry[J], 2003, 173(1): 209
- [17]Meng Q S, Xue J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2003, 13(5): 1092
- [18]Ishihara T, Hiei Y. Solid State Ionics[J], 1995, 79: 371
- [19]Huang K Q. Journal of the Electrochemical Society[J], 1996, 143(11): 3630

[20] Sammes N M , Hatchwell C E. Materials Letters[J] , 1997,32(5~6) : 339

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98445.html>