

中文摘要

随着世界能源的日益紧张，各国都在积极寻求新能源来保证本国的能源安全。固体氧化物燃料电池作为一种有别于传统能源的能量转化方式，正在逐渐受到各国的重视。固体氧化物燃料电池(SOFC)是第四代燃料电池。中低温(400-600℃)固体氧化物燃料电池在材料制备，成本方面独具优势。阳极材料位于电解质与燃料之间，它们是直接接触的，因此其性能好坏关系到电池的性能，找到与电解质匹配的阳极材料是SOFC发展的瓶颈。直接碳燃料电池是用碳直接作阳极，是一种转化效率更高(理论上100%)，成本更低的燃料电池，它几乎可以转化任何固体碳物质。它以熔融的碳酸盐作为电解质，工作温度在650℃左右，容易腐蚀材料。

本论文围绕中低温条件SOFC的新型阳极材料以及直接碳燃料电池开展了相关的研究工作，采用溶胶凝胶法制备阳极材料，通过X射线衍射技术(XRD)分析材料的晶相以及电子扫描显微镜(SEM)观察材料的形貌，选择适宜的初始材料制备工艺以及后续煅烧、烧结温度，得到的阳极材料装配成为单电池测试电性能。

1、选用 CeO_2 、 CuO 、 NiO 、 $\text{CoO-Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_3$ (MO-SDC)，以及集阳极材料作为阳极材料制备电池片，考察烧结工艺条件对单电池的电性能的影响。 CeO_2 ，集阳极材料制备的素坯在700℃下烧结0.5h后电池性能最好；MO-SDC材料在700℃烧结电池性能最好，但是发现当其在超过750℃烧结时，电池片会发生扭曲形变。

2、在MO-SDC材料中添加具备良好电子导电性和高温抗氧化性能的气相生长碳纤维(VGCF)，考察该复合阳极材料对单电池的电性能的影响。实验发现，添加1.25wt%VGCF的MO-SDC阳极材料，使用 H_2 作燃料时获得功率密度0.326 W/cm^2 ，证明VGCF的加入可以提高SOFC单电池片的电性能。

3、考察MO-SDC干凝胶的焙烧温度对电池性能的影响，实验表明在550℃焙烧时氢气进料时获得0.337 W/cm^2 的功率密度，继续对优化的阳极材料考察用甲醇作燃料，获得0.258 W/cm^2 的功率密度。

4、初步建立直接碳燃料电池的实验装置，以针状焦为阳极，对电解质进行了选择，实验发现30wt% $\text{LiAlO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 是实验条件下最适宜的电解质材料。

关键词：固体氧化物燃料电池，直接碳燃料电池，阳极，烧结，过渡金属氧化物

ABSTRACT

As the energy decreases increasingly, each country has done much effort to look for new style energy to ensure their energy safety. Fuel cell which is different from traditional energy form has been in our eyes several years; it almost is industrialized in some countries. Solid oxide fuel cell (SOFC) is the fourth style fuel cell, low-temperature SOFC(400-600°C) has large predominance at cost and materials preparation. SOFC anode was in the middle of fuel gas and electrolyte, so the cell performance rests with the anode performance. The development of anode material was "bottleneck" of the development in SOFC. Direct carbon fuel cell uses carbon material with any form as anode; it has higher efficiency, 100% theoretically, lower cost. It uses melt-carbonate as electrolyte, and the operation temperature is at 650°C. Unfortunately it is corrosive to measurement device.

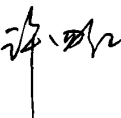
In this work, some study about SOFC and DCFC were focused on. Sol-gel method was used for the preparation of transition oxide. The XRD and SEM analysis methods were used to characterize the structures and morphologies of oxide materials, from which the preparation technologies and the heat-treated temperatures were optimized. Several aims were achieved as follows:

1. CeO_2 , CuO , NiO , $\text{CoO-Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_3$ (MO-SDC) and anode current collector materials were chosen to fabricate single cell, then were sintered to form compact cells. All of the cells had the superior performance when they were sintered at 700°C for 0.5h. But the cells made by MO-SDC were severely distorted when sintered above 750°C.
2. The vapor grown carbon fibre (VGCF) which has good ion conductivity and anti-oxide at high temperature was introduced to the MO-SDC material to optimize its performance, experiment results showed that when 1.25wt% VGCF-MO-SDC was used as SOFC anode, 0.326W/cm² the power density was achieved using H₂ fuel.
3. Experiment results showed that the calcined temperature of MO-SDC gel had large impact on the performance of VGCF-MO-SDC anode. When the gel calcined at 550°C, 0.337 W/cm² 、 0.258 W/cm² power density was achieved with H₂ and methanol gas as fuel, respectively.
4. Direct carbon fuel cell (DCFC) measurement device was firstly established.

KEY WORDS: SOFC, DCFC, Anode, Sintering, Transition metal oxide

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

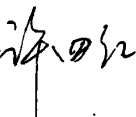
学位论文作者签名：

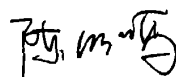
签字日期：2007 年 1 月 18 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：2007 年 1 月 18 日

签字日期：2007 年 1 月 18 日

前言

燃料电池 FC 是当前比较热门的科技话题,被认为是继水电、火电、核电之后的第四代发电技术。但燃料电池并不是我们通常所说的“电池”,而是一种电化学发电装置,它将燃料和氧气的化学能通过电化学反应直接转化成电能,而不需要通过燃烧,因而具有更高的效率,更低的污染排放,并且燃料电池的活性物质储存在电池之外,只要不断地供给燃料和氧化剂就能一直发电,因而容量是无限的。

自从 1839 年,英国科学家格罗夫爵士的“气体伏打电池”问世以来,人们就一直对燃料电池进行着研究和改进。近些年,人们对各类燃料电池的研究都侧重于以氢气作为燃料,其中包括质子交换膜燃料电池(PEMFC),磷酸燃料电池(PAFC),碱性燃料电池(AFC),熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)。但上述这些燃料电池都存在系统持续性上的问题:即使不存在操作技术上的问题,但由于催化剂和抗腐蚀性材料的储量不足,从而限制了大规模的推广应用;氢气燃料具有燃烧和爆炸的危险性;当前世界氢气的产量仅仅能够满足肥料的合成和石油的氢化。对 SOFC 系统,人们研究甲醇作燃料,通过调整阳极材料,首先使甲醇气在阳极侧内部重整成 H_2,CO ,然后进行重整气与 O^{2-} 反应发电,但是积碳问题仍然是困扰这一技术的难题^[4-7]。最近出现了以固体燃料直接作阳极的直接碳燃料电池(DCFC),和上述这些以氢气为燃料的燃料电池相比,直接碳燃料电池(DCFC)并不存在系统持续性的问题,它是将碳的化学能直接转化成电能,而不需要任何的燃料重整过程。

本论文的主要研究内容和目的:

通过实验和理论分析找到性能较好的阳极材料,这种材料在 H_2 燃料及甲醇作燃料时都应该具备较高的功率密度,同时确定固体氧化物燃料电池单电池的工艺条件。建立直接碳燃料电池的实验装置,确定以后研究的方向。

- (1) 用 MO-SDC 材料, CeO_2 以及集阳极材料压制电池片后烧结,考察对电池生坏的烧结温度电池性能的影响,并分析烧结过程对电池性能的影响,确定最佳的烧结工艺,同时选择 MO-SDC 作阳极时电池生坏的烧结温度。
- (2) 考虑在 MO-SDC 体系中添加具有较好尺寸,较高导电性能生长碳纤维来优化阳极材料的热稳定性以及导电性,选择 MO-SDC 的制备过程中干凝胶最

佳的焙烧温度。

- (3) 考察甲醇作燃料时阳极材料的性能，并对碳氢作燃料时的积碳情况作出分析。
- (4) 初步建立直接碳燃料电池的测试装置，以及确定制作单电池的材料，初步制备电池，测试其性能。

第一章 文献综述

1.1 燃料电池的分类和特点

1.1.1 燃料电池的分类

燃料电池的基本结构是正极-电解质-负极 (PEN) 三合一组件, 根据其电解质类型的不同, 目前研制的燃料电池分为五种基本类型^[1-7], 即: 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)等^[8]以及最近发展的直接碳燃料电池DCFC(Direct Carbon Fuel Cell)。

AFC一般以氢氧化钾或氢氧化钠作电解质, 液氢、液氧分别为燃料和氧化剂, 工作温度为50~150℃; 其成本极高, 美国只在“阿波罗”登月飞船和“挑战者”号航天飞机上使用了这种燃料电池^[9]。

PAFC以磷酸作电解质, 天然气或甲醇等富含氢的气体作燃料, 空气为氧化剂; 工作温度为200℃左右, 反应过程用Pt作催化剂, 存在CO中毒问题, 其发电效率达40%; 从目前的技术水平来看, PAFC适合作小住宅区的现场电站^[10]。

MCFC以熔融的锂-钾碳酸盐或锂-钠碳酸盐为电解质, 能使用煤气及含氢、一氧化碳的天然气作燃料; 工作温度在600~700℃, 使用镍基催化剂, 化学反应活性高; 若发电过程中的余热与汽轮机结合发电, 可使发电效率在55%左右; 由于电池工作时, 电解质处于熔融状态, 材料腐蚀仍是MCFC的难点^[11]。

DCFC的原理和MCFC的原理类似, 它的电解质也是熔融碳酸盐, 以各种类型的碳直接作为燃料; 工作温度在620-650℃。在单电池的操作下, 理论的效率可以达到100%, 尾气排放为CO₂, 不会对环境造成污染, 而且可以有效地控制。燃料脱硫, 延长电池寿命, 开发耐腐蚀的材料都是DCFC需要突破的地方^[90]。

PEMFC又称为固体聚合物燃料电池 (SPFC), 其电解质是一种全氟磺酸型固体有机膜, 用氢或净化重整气为燃料; 在50~100℃下工作, 碳材料负载铂做催化剂, 但在该温度下铂对CO极其敏感^[12]。PEMFC是很有前途的交通工具的动

力装置，目前全世界已有PEMFC公交车在示范运行。上海神力科技有限公司研制的燃料电池发电机，成功应用于燃料电池城市大巴，目前单车行驶里程已突破10000公里。PEMFC的优点是固体电解质无腐蚀，电池寿命长；缺点是电解质膜及催化剂成本高，并且对燃料要求严格。

SOFC也称为陶瓷燃料电池（CFC），工作温度在400~1000℃左右，以氧离子（或质子）固体导体为电解质，以氢气或碳氢化合物为燃料，空气（或纯氧）为氧化剂，发电效率可达到50%以上。传统的SOFC以氧化钇稳定的氧化锆（YSZ）为电解质，Ni/YSZ金属陶瓷为阳极，掺锶的锰酸镧（LSM）为阴极。

1.1.2 SOFC 的特点

SOFC与其它燃料电池相比，具有自己的特点^[13,14]：

- (1) 无需贵金属催化剂。目前研究的SOFC工作温度大都在400~800℃，阴极侧的氧化剂和阳极侧的燃料在这样的高温下能够很快达到热力学平衡，而无需贵金属催化剂。
- (2) 无腐蚀问题。SOFC采用全固态结构（目前电解质也有采用在工作温度下为固-液两相共存材料的），避免了电池材料腐蚀及电解质管理问题。
- (3) 燃料适应范围广。原则上任何能发生氧化反应的化合物均可用作SOFC的燃料，包括氢气、CO、天然气（甲烷）、煤气化气，碳氢化合物、NH₃、H₂S等。其中以氢气作燃料的电池性能最好，但由于氢气的储运、供给等问题还未解决，所以不适合于电站及移动电源的应用。碳氢燃料虽为电池的商业化应用带来希望，但电池运行过程中的碳沉积问题尚未解决。
- (4) 使用碳氢燃料过程中，若碳沉积问题得到解决，SOFC便可以方便地应用于集中式和分散式的电站。
- (5) 余热利用价值高。由于SOFC的工作温度在400℃~1000℃之间，优质的余热可以实现热电联供，例如：余热可以用来供热、推动微型涡轮机发电等，这样SOFC的燃料利用效率可达80%以上。

直接碳燃料电池是将煤直接转化成电能的装置，发电效率在700-800℃时可以达到100%。最近Wear of SRI International致力于开发具有高性能的燃料电池，但是仍然有许多发展瓶颈^[15]。

1.2 固体氧化物燃料电池的工作原理以及电化学基础

SOFC的工作原理如图1-1所示，在阴极(空气电极)上氧气被氧化生成氧离子O²⁻，即：



氧离子在电场作用下，通过电解质中的氧空位迁移到阳极(燃料电极)上与燃料(H₂、CO、CH₄等)进行氧化反应，生成水蒸汽和二氧化碳等气体，同时还释放一定的热量。反应过程如下：



电池总的反应方程式为：

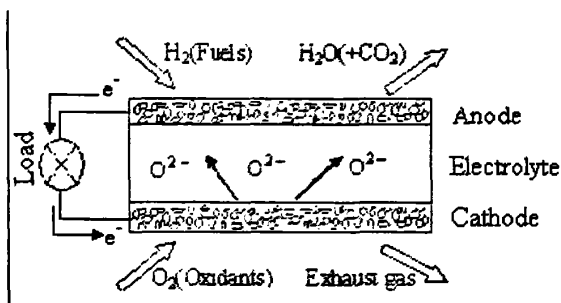
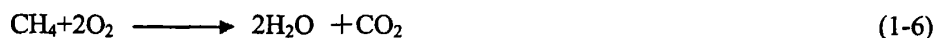


图1-1 氧离子传导型SOFC的工作原理示意图

Fig 1-1 Schematic diagram of mechanism on oxygen-ion conducting SOFC

质子-氧离子共传导型电解质材料不完全是氧化物，由其组成的燃料电池称作陶瓷燃料电池更确切。其工作原理和氧离子传导型SOFC相似，只是电池工作时传导离子为质子和氧离子，并且在阳极、阴极两侧同时有水生成。对于电池总反应(1-5)，电池的电动势可由Nernst方程求得：质子-氧离子共传导型电解质材料不完全是氧化物，由其组成的燃料电池称作陶瓷燃料电池更确切。其工作原理和氧离子传导型SOFC相似，只是电池工作时传导离子为质子和氧离子，并且在阳极、阴极两侧同时有水生成。

对于电池总反应(1-5)，电池的电动势可由Nernst方程求得：

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2, \text{a}}}{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{c}}} \quad (1-8)$$

式中 E^0 为标准状态下的可逆电压，下标a、c分别表示在阳极和阴极侧的状态。

在标准状态下， $E_r = E^0$ ，即：

$$E_r = E^0 = -\frac{\Delta G^0}{ZF} = -\frac{\Delta H^0 - T\Delta S}{ZF} \quad (1-9)$$

式中 ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS 分别为电池反应的标准Gibbs自由能变、标准焓变和标准熵变， z 为1mol燃料在电池发生反应时转移的电子数。

$$\text{电池电能转换的热力学效率} f_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1-10)$$

$$\text{对于SOFC, 其实际效率} f = \frac{IVt}{\Delta H} \quad (1-11)$$

式中 I 为电池输出电流， V 为电池工作电压， IVt 即为电池的输出电能，为 t 时间内进入电池的燃料的热焓。（1-11）式可作如下变换：

$$f = \frac{IVt}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{V}{\Delta G/nF} \cdot \frac{It}{f_g nF} \cdot f_g \quad (1-12)$$

式中 f_g 为燃料的利用率，即燃料用于发电的百分数； ΔG 为反应的Gibbs自由能变； $\Delta G/nF$ 为电池电动势 E ； $f_g nF$ 为按法拉第定律电池应输出的电量； $V/E=f_v$ 为电压效率； $It/(nFf_g)=f_i$ 为电流效率。即电池的实际效率可以用上面的符号表示为 $f = f_g f_r f_v f_i$ 。对SOFC而言，实际效率 f 一般在50%—60%，其余约40%的能量以余热形式排出。

SOFC电极的过电位 η 由电荷传递极化或称活化极化 η_A 、扩散极化或称浓差极化 η_D 和电阻或称欧姆极化 η_Ω 引起，即： $\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_\Omega$ 。活化极化是指反应物克服一定的能垒发生电化学反应而转化为产物所引起的电极极化；浓差极化是指反应物供给和产物排出过程中，由扩散传质引起的电极极化；欧姆极化是由离子在电解质中的传递阻力、电极和电流收集网的电子传输阻力以及电池组件间的接触阻力所引起的极化。温度、压力、电解质组成、电极材料和结构等均对电池的极化有较大影响，可以通过优化电池材料组成、改进电池设计和改善电极微观结构来尽量减小电极极化对电池性能的影响。

1.3 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池的关键材料主要包括：阴极、电解质、阳极以及连接体材料等。每种材料不但自身要在化学、晶体结构、界面及尺寸等方面具有一定的稳定性，而且在电池制备及工作条件下，还要求这几种材料相互之间化学上相容、热膨胀系数相匹配等，以免材料间相互反应生成其它新物质或导致电池开裂。

1.3.1 阴极材料

阴极材料是SOFC的重要组件，它必须具有强还原能力以确保氧离子迁移数

目、较高的电子电导率及离子电导率、良好的热化学稳定性及与电解质材料的化学相容性等。当前使用的最为广泛的阴极材料是 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), 但随着工作温度的降低, 阴极极化电阻大幅度增加, 电导率大大降低, 虽可采用LSM-YSZ双层复合电极, 改善电极显微结构等方法来提高阴极材料的性能, 但还是难以满足在中低温下使用的要求^[23]。

阴极材料可以选用的材料大致分为: 焦绿石结构的 $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-8}$ (A= Pb, Bi)陶瓷, Ag-YDB复合陶瓷, 钙钛矿结构的L型陶瓷等^[24]。原则上可以采用银、铂、钯等贵金属, 但由于这些催化剂易受外来物及杂质的影响而中毒失去催化作用, 所以贵金属催化剂单独用作阴极材料的情况较少; 不过从最近的研究来看, 贵金属和其它催化剂组成的两相复合物, 比如: Ag-YDB(Y_2O_3 doped Bi_2O_3), 却是一种很有前途的中低温SOFC阴极材料^[18]。钙钛矿结构的 LaMnO_3 、 LaCoO_3 等氧离子导体, 通过掺杂形成高电导率及适宜热膨胀系数 $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}$ 等阴极材料, A位通常为Ca、Sr、Ba等低价阳离子, B位通常为Fe、Cu、Mn等过渡金属离子。比如: Sr掺杂的 LaMnO_3 ^[19-20](LSM)、Sr、Fe掺杂的 LaCoO_3 (LSCF)。另外 $\text{YNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$ 等是近来研究较多的高性能阴极材料^[21-22]。

1.3.2 电解质材料

SOFC的电解质主要起隔离燃料和氧化剂并在阴极、阳极之间传导离子的作用, 要求其在氧化、还原气氛下均稳定、具备足够高的离子电导率等。

到目前为止, 现在大多数SOFC的进展都是基于YSZ电解质, 与其他电解质相比, 它有如下优点: 较高的 O^{2-} 迁移率, 在SOFC操作条件下的稳定性较好, 以及较好的机械强度。尽管出现了其他可以代替YSZ的电解质,

LSGM($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-8}$), CGO($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$), 然而这些材料都有一些问题。例如, 对于CGO电解质, 在 600°C 以上较低的 O_2 分压下展现典型的n型电子导体, 限制了温度的应用范围; 氧化铈基的电解质薄膜可以用在低于 600°C 的中等温度下, 但是此时电极过程却相当的慢, 因此难以找到相匹配的电极材料。另一方面, CGO电解质的强度不如YSZ电解质, 因此不适于薄膜化应用, 除非用阳极/阴极/连接体支撑。LSGM材料的稳定性较差, 原因在于Ga在还原条件下损耗较大, 另外还容易产生隔离相^[25], 由于使用了Ga元素导致成本的提高。尽管比较有效的阴极陶瓷电极LSM及LSCF在没有YSZ的条件下仍然表现较好的性能, 但是缺乏较为匹配的样机材料却限制了这种材料的应用。常用的固体电解质材料主要有: Bi_2O_3 基、萤石结构的 ZrO_2 和 CeO_2 基、钙钛矿结构的 LaGaO_3 基等氧离子导体^[26-31]; SrCeO_3 基、 BaCeO_3 基、 Li_2SO_4 - Al_2O_3 和 RbNiO_3 - Al_2O_3 等无机盐-氧化物复合物(SOC)基质离子导体^[32-34]; CeO_2 -无机盐复合物(CSC)的氧离子-质子

混和导体，其中无机盐主要为碳酸盐、卤化物、氢氧化物和硫酸盐等^[35-41]。目前， H^+/O^{2-} 混离子电解质的研究较多，已见报道的有掺杂 $CeO_2(DCO)-Li_2CO_3-SrCO_3$ 、 $DCO-LiCl-SrCl_2$ 、 $DCO-BaCO_3-SrCO_3$ 等。

图1-2是几种常用的氧离子传导型电解质在不同温度下的电导率曲线，可以看出： Bi_2O_3 基材料在730~820°C间氧离子电导率较高，而在730°C以下，其离子电导率下降并具有电子导电性，这是 Bi_2O_3 的晶型由 $\sigma-Bi_2O_3$ 面心立方转变为 α 单斜晶相的缘故； CeO_2 基材料在中低温区间的氧离子电导率均较高，在0.01S/cm以上。图1-3为几种典型的钙钛矿结构质子导体在氢气氛下的电导率，可以看出 $BaCeO_3$ 基材料的质子电导率最高， $CaZrO_3$ 基的最低，不过后者的化学稳定性和机械强度较高。

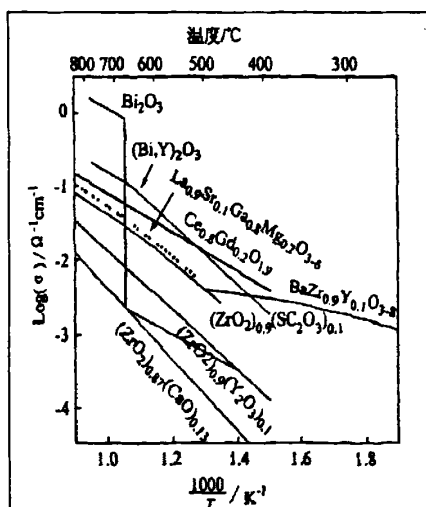


图1-2 SOFC的氧离子传导电解质材料的电导率^[42]

Fig1-2 Conductivities of oxygen-ion conducting electrolyte materials for SOFC

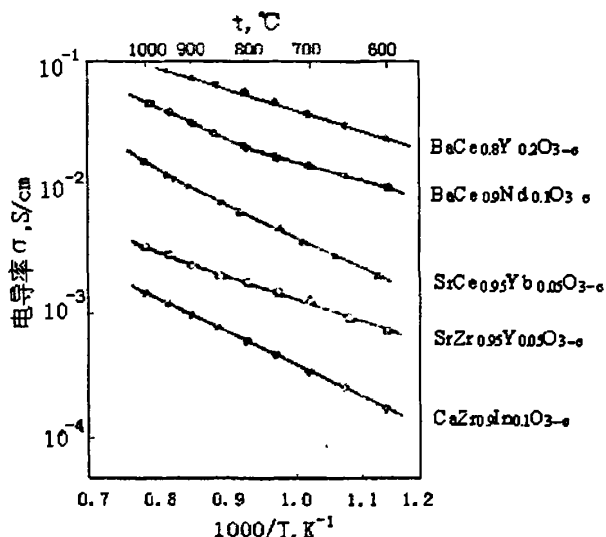
图1-3 典型的钙钛矿结构质子导体在氢气氛下的电导率^[43]

Fig1-3 Conductivities of proton conducting electrolyte materials for SOFC

要获得氧离子电导率高及晶体结构稳定的电解质材料,对基体掺杂稀土元素或碱土元素形成二元或多元复合氧化物是有效的方法之一,比如: Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 (YSZ), Sm_2O_3 掺杂的 CeO_2 (SDC)和 Gd_2O_3 掺杂的 CeO_2 (GDC), Sr、Mg掺杂的 $LaGaO_3$ (LSGM)等。电解质电导率直接受其晶体结构的影响,基体材料在掺杂其它元素后由于晶格的膨胀或收缩,晶胞参数将有所改变。所以对掺杂物的离子半径值和掺杂量均有要求,一般选择与被取代元素离子半径相近的元素进行掺杂。

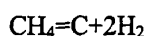
1.3.3 阳极材料

阳极材料是这个课题的焦点,也是当前SOFC研究的焦点和瓶颈。它与燃料气体直接接触,在操作条件下它应该满足一些独特的要求:良好的化学稳定性和机械稳定性、高的 O^{2-} 、 H^+ 迁移率和良好的导电能力、与电解质接触要有较好的化学相容性和热相容性、较高的表面氧交换速率、较好的催化性能等等。除了常见的YSZ阳极,还有一些新材料。

Ni-YSZ阳极材料 ZrO_2 基材料中应用最为广泛的阳极材料当属Ni/ ZrO_2 ,这种材料对燃料的氧化具有很高的催化能力和很好的电子收集能力,但是又有一些不足之处,这种材料抗硫性非常差^[44],对碳沉积非常敏感^[45],从而导致它的运行周期很短。陶瓷中的金属Ni长时间的运行后容易发生团聚从而导致三相界面的减小,内阻增加,电池的性能下降。因为Ni元素对碳氢燃料的裂解具有很好的催化能力,因此这些陶瓷只能用在碳氢燃料被完全重整的场合,这样就要求过量的

水蒸汽,从而导致整个系统成本增加。例如, Ni对甲烷裂解具有很好的催化能力,如果没有足够水蒸汽的情况下就会导致碳沉积,从而使Ni/YSZ材料失活。 $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$ 碳沉积可能会堵塞阳极材料的孔结构,最终将会导致电池性能的下降。与铁或者同形成合金结构可以明显地降低Ni的催化能力,从而抑制碳沉积。

Cu-CeO₂阳极材料 报道说Cu-CeO₂陶瓷可以用作碳氢直接氧化的SOFC的阳极材料而没有碳沉积,这表明含铜的材料可能是碳氢燃料直接氧化的理想材料^[46,47]。在最近的报道中^[48],作者声称当丁烷用作燃料沉积在Cu-CeO₂表面的碳能使材料铜粒子连结起来,从而为电子的传导提供了通道,提高了电池的性能。当操作温度低于800℃时Cu-CeO₂陶瓷阳极材料可以较好的工作。然而,由于Cu颗粒可能会被烧结将会导致潜在的问题,原因在于Cu颗粒的熔点比较低,仅仅1085℃,在高温长期的操作可能会产生危险。Kiratzis^[49]等通过将Cu/Y_{0.2}Ti_{0.18}Zr_{0.62}O_{1.9}(YZT)在700℃以上运行发现铜通过于其他物质的团聚而易于流动。为了避免在Ni/YSZ阳极以及高温烧结的铜颗粒上的碳沉积,在Ni-CeO₂上作了一些研究^[50]。对于一种Ni/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}阳极陶瓷用作SOFC的阳极材料,燃料气采用90%H₂/10%H₂O,界面电阻低于0.1Ωcm²,可能是由于采用了共沉淀法制备这种阳极材料前驱体之后于电解质共烧,提高了他们之间的接触效果。当采用Ni/CGO作阳极运行时^[51],在其表明发现了碳沉积,表明这种材料不适宜采用碳氢燃料进料。为了减小Ni元素对甲烷裂解的催化效果,用Ni-Cu合金来代替单纯的Ni元素^[52]。用干的甲烷进料来测试Cu_{0.8}Ni_{0.2}/YSZ^[53]阳极电池的性能,结果表明在超过500h小时的测试时间内,尽管有少量的碳沉积,但是功率密度随时间有了明显的增加。当采用Ni_{0.58}Cu_{0.42}/CGO陶瓷阳极在800℃测试40h,没有明显的碳沉积,可能是由于Ce在避免碳沉积过程中起到了重要的作用。



碳沉积可能会堵塞阳极材料的孔结构,最终将会导致电池性能的下降。与铁或者同形成合金结构可以明显地降低Ni的催化能力,从而抑制碳沉积。

在上述二种金属/氧化物阳极材料展现了良好的性能,无论是采用氢气还是碳氢燃料作燃料,但是金属合金粒子的烧结仍就是一个潜在的问题。另一方面,对于便携式的SOFC的应用者来说,循环性能要求是最主要的,要保持长时间的运行而系统仍然保持较好的容量。

萤石结构阳极材料 不同结构的单项氧化物材料例如萤石,钙钛矿,烧绿石,铜铈矿等在表1-1都做了比较。在萤石结构中阴离子和阳离子的配位数为8和4。氧化铈和一些掺杂的二氧化锆都是立方萤石结构,图1-4,在晶格中引入低价态的阳离子可以产生氧空位,其在高温下可以自由移动,从而可以增加氧离子迁移率。进一步引入变价元素,如某些过渡金属可以形成混合导体阳极材料。另一方

面, 在低的氧分压下 CeO_2 中的 Ce^{4+} 可以被还原成 Ce^{3+} , 释放出1个电子, 因此在高温, 较低的氧分压下, 掺杂的以及为掺杂的 CeO_2 都是混合导体, 因为电子的传导可以通过还原 CeO_2 或者掺杂剂获得。由于 Zr^{4+} 很难被还原成 Zr^{3+} , 因此不得不通过掺杂来使这种材料具有较好的电子传导率。

ZrO₂基混合导体 从热膨胀性以及化学相容性的角度看, 阳极材料最好的选择就是对ZrO₂基固溶体掺杂, 这样可以得到混合导体。氧化钇稳定的氧化锆YSZ是很出名电解质材料, 它即使在很低的氧分压下电子电导率都非常小。尽管许多的过渡金属都可以引入到ZrO₂中^[54], 但是作为SOFC阳极材料, 这些掺杂的材料在还原气氛中的电子电导率太低, 都不能满足要求。大体上为了减少阳极的欧姆损失, 要求至少1S/cm的电导率。第一排过渡金属的溶解度限制依赖于元素本身特性。然而有报道说20mol% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以溶于单斜的ZrO₂形成立方形的固溶体, 具体方法为将二者在室温下球磨60h。但是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在800°C下烧结后就从固溶体中析出说明他们形成的并非稳定相, 而是亚稳相^[55]。高温下SYZT材料的电导率于CGO相当, 如果应用电极薄膜化技术的话, 它将是具有潜力的阳极材料, 也可以用作阳极和电解质之间的功能材料。 In_2O_3 与ZrO₂可以在高温下完全共溶。 $\text{InO}_{1.5}$ 掺杂的ZrO₂的离子电导率并不低, 大约0.1S/cm。大量的Nb₂O₅和WO₃可以引入YSZ的晶格中, 然而由于氧空位的减少使得掺杂后的结构遭到破坏, 这将有利于其在室温下的稳定。由于大量的掺杂, 这些相态的离子电导率都特别低, 不足0.01 S/cm。尽管减少了Nb的掺杂了, 离子电导率并没有明显改善。

CeO₂基混合导体 在所有具有萤石结构的混合导体中, 稀土金属掺杂的CeO₂具有最高的离子导电性和电子导电性。但是电子导电率仍然不能满足SOFC阳极材料的要求。高达70%的Nb₂O₅进入到CeO₂的晶格中与之形成固溶体, $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.4}(\text{CeO}_2)_{0.6}$ 在还原气氛下的电导率905°C可以达到2.7 S/cm。 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 固溶体可能是有潜力的阳极材料, 但是其热膨胀性与YSZ不能匹配^[56]。800°C时 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ 在空气中与在氧分压为 10^{-18}atm 的电导率分别为0.086 S/cm和0.16 S/cm^[56]。 $\text{Ce}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{O}_{2.5}$ 阳极材料在氢气作为燃料时具有良好的性能, 但是用甲烷进料时性能却不好。实验发现, 在Ni-YSZ阳极和YSZ电解质间添加一层 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{CeO}_2)_{0.85}$ 薄膜可以使在甲烷进料的情况下, 电池的性能大大提升^[57]。因此, 掺杂的CeO₂是一个较好的位于阳极和电解质间的界面膜材料。尽管掺杂的CeO₂本身对SOFC的阳极来说不太理想, 但是它可以与Cu或者Cu-Ni合金掺杂后, 可以在碳氢燃料下获得较好的性能。对于Cu-Ni/CeO₂材料而言, 要是不考虑氧化还原稳定性的话, 它是一个较好的阳极材料。掺杂的萤石结构阳极材料的溶解度及导电性见表1-2。

金红石结构阳极材料 金红石矿, 例如TiO₂, 它是基于弯曲的被阴离子包围

的六角形，同时在其八面体位置被阳离子占据，每个八面体与下一个八面体共享一个边，如图1-5。这些共享一边的八面体结构可以方便电子在八面体之间的传导，因此某些金红石材料可能具有较好的电子传导率，但是很难找到具有良好氧离子导体的具有金红石结构的材料。氧空位可以通过掺杂引入晶格，但是当氧空位从一个八面体进入另一个八面体时，这个八面体必定会发生旋转，共边八面体的旋转要比钙钛矿中的共角八面体旋转困难的多。低的氧空位迁移率表现为较低的氧离子传导率。 Nb_2O_5 变化形式的结构十分复杂，但是有一点， Nb_2O_5 可以在 H_2 或者 H_2/Ar 气氛中 $900^\circ C-1300^\circ C$ 范围内被还原成 NbO_2 ，它在 $1000^\circ C$ 的电导率为 $200S/cm^{[58]}$ 。为了使 Nb_2O_5 还原成 NbO_2 ， TiO_2 被引入到 Nb_2O_5 结构中。 TiO_2 本身在高温下具有金红石结构，并且可以与 Nb_2O_5 任意混合。 $930^\circ C$ 下 Nb_2TiO_7 的电导率为 $300 S/cm$ ，但是它的热膨胀系数非常小($2.3 \times 10^{-6}K^{-1}$)，只有 $YSZ(10.0 \times 10^{-6}K^{-1})$ 的四分之一。 Nb_2TiO_7 的性能非常差，可能由于离子电导率太小，另外从热相容性的角度来看，它业不是理想的阳极材料。

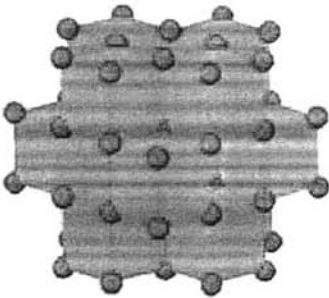


图1-4 MO_2 萤石结构示意图，点代表氧原子
Fig1-4 The fluorite, MO_2 structure

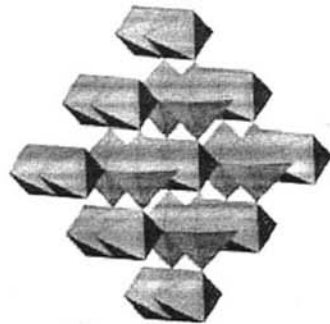


图 1-5 金红石矿， MO_2 结构
Fig1-5 The rutile, MO_2 structure

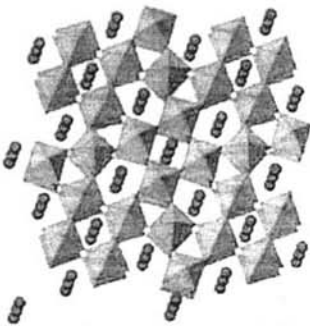


图1-6 钨铜矿 $A_{0.6}BO_3$ 结构
Fig 1-6 The tungsten bronze, $A_{0.6}BO_3$ structure

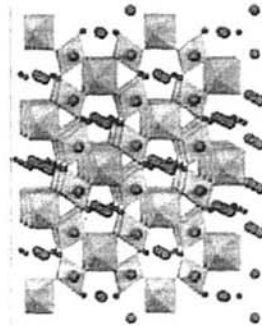


图1-7 烧绿石 $A_2B_2O_7$ 结构
Fig1-7 The pyrochlore, $A_2B_2O_7$ structure

钨铜矿结构阳极材料 钨铜矿结构的材料一直被当作有潜力的SOFC阳极材料来研究。钨铜矿结构可以通过旋转 Nb_2TiO_7 得到，如图1-6。

当小尺寸的A位有空位时，此时化学式可以简写 $A_{0.6}BO_3$ 。八面体的变形意味着一些B-O键被拉长而一些比平均值更短。较短的B-O键的连接为电荷转移提供了传递路径，可能提高电子传导率。

在多种钨铜矿组分 $(Ba,Sr,Ca,La)_{0.6}M_xNb_{1-x}$ ($M=Ni,Mg,Mn,Fe,Cr,In,Sn$)中， $Sr_{0.2}Ba_{0.5}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_3$ 具有最高的电子传导率(10 S/cm, 930°C, $pO_2=10^{-20}$ atm)^[60]。这些材料在空气中展现较低电子电导率。随着氧分压的降低电导率在增加，930°C当氧分压达到 10^{-17} atm时，电导率可以达到(1-10)S/cm 此时 Ti^{4+}/Nb^{5+} 被部分还原有利于电荷转移。但是 $Sr_{0.2}Ba_{0.5}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_3$ 作为SOFC的阳极时性能很不理想。在晶格中引入Mn可以显著减少极化损失，此时性能仍然要比混合传导的氧化物如 Nb_2O_5/YSZ 的等要差。^[61]

表1-1 SOFC的不同阳极材料的比较^[53]

Table 1-1 Comparison of different anode materials for SOFCs

Structure	Typical materials	Stability in reducing atmosphere	Ionic conductivity	Electronic conductivity	Chemical compatibility with YSZ	Thermal compatibility with YSZ	Performance using H ₂ as fuel	Performance using CH ₄ as fuel	Redox stability
Mixture	Ni-YSZ	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗
Mixture	Cu-YSZ	?	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fluorite	YZT, ScYSZ, CeO	✓	✓	✗	✓	✓	ok	ok	✓
Perovskite	$La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}TM_yO_3$	✓	?	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pyrochlore	Gd_2TiMoO_7	✗	ok	✓	✓	?	?	?	✗
Tungsten bronze	$Sr_{0.6}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O_3$	✓	✗	✓	✓	?	✗	?	✓
Monoclinic S.G. C2/m	Nb_2TiO_7	✓	✗	✓	✓	✗	?	?	✗

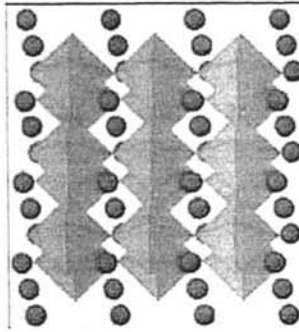
烧绿石结构阳极材料 顺着001晶面往下看，烧绿石结构类似与钨铜矿结构，图1-7，因为他们都含有一些小的A为空缺，仍然可以类钙钛矿只不过晶格中多了几个氧罢了。一些烧绿石结构的材料显示较高的离子传导率，例如 $(Gd_{0.98}Ca_{0.2})_2Ti_2O_7$ 的离子传导率1000°C时可以达到0.01 S/cm，几乎与YSZ相当^[62]。然而这种材料还表现为混合导体因此是非常有潜力的SOFC阳极材料。Tuller等试图引入变价元素，例如Mn，到 $Gd_2Ti_2O_7$ 晶格中来增加其电子电导率，但是没有成功^[63]。可能是因为Mn元素在高的氧分压下是p型半导体，在低氧分压下，它不能提高电子的传导率。根据这个推断，引入合适n型半导体掺杂剂将会有利于电导率的提高。在阳极条件下， $Gd_2Mo_2O_7$ 在室温下具有类似金属的电导率， 10^2 S/cm^[64]，但是这种材料只能在还原气氛中稳定。在 $Gd_2Mo_2O_7$ 引入Ti或者与

Gd₂Ti₂O₇结合起来，将会在高的氧分压下稳定Gd₂Mo₂O₇。Porat等已经在阳极环境中考察了Gd₂(Ti_{1-x}Mo_x)₂O₇的稳定性以及电子离子传导率，结果表明这个固溶体确实具有很高的电导率(70S/cm, x=0.7 and 25 S/cm, x=0.5 at pO₂=10⁻²⁰atm)。但是这个材料这能在特定的氧分压下稳定。目前考察的烧绿石材料氧化还原性能以及传导率都比较差，很难找到一种较为满意的材料。

表 1-2 一些掺杂萤石结构材料的溶解度及电导率^[53]
Table 1-2 The solubility and conductivity of some doped fluorites

Composition	Solubility limit of dopant	Ionic conductivity	Electronic conductivity at low pO ₂
Y ₂ O ₃ doped ZrO ₂	0.15 < x < 0.57	8.2 × 10 ⁻² S/cm at 900°C for Y _{0.16} Zr _{0.84} O _{1.92}	8.2 × 10 ⁻² S/cm at 900°C for Y _{0.16} Zr _{0.84} O _{1.92}
TiO ₂ doped YSZ	18 mol%Ti	7.22 × 10 ⁻¹ S/cm at 900°C for Y _{0.16} Ti _{0.18} Zr _{0.66} O _{1.92}	8.3 × 10 ⁻² S/cm at 930°C for Y _{0.16} Ti _{0.18} Zr _{0.66} O _{1.92}
TiO ₂ doped Sc ₂ YSZ	20 mol%Ti	1.0 × 10 ⁻² S/cm at 900°C for Sc _{0.2} Zr _{0.64} Ti _{0.16} O _{1.9}	1.14 S/cm at 900°C for Sc _{0.15} Y _{0.05} Zr _{0.62} Ti _{0.18} O _{1.9}
Mn ₂ O ₃ doped YSZ	12 mol%MnO _{1.5}	6.3 × 10 ⁻³ S/cm at 900°C for 12 mol%MnO _{1.5} doped YSZ	—
Fe ₂ O ₃ doped ZrO ₂	4 mol%Fe ₂ O ₃	—	—
NiO doped ZrO ₂	2 mol%NiO	1.0 × 10 ⁻¹ S/cm at 1000°C for (NiO) _{0.02} (Y _{0.1} Zr _{0.88} O _{1.92}) _{0.98}	—
In ₂ O ₃ doped ZrO ₂	Unlimited	1.0 × 10 ⁻¹ S/cm at 1000°C for Zr _{0.75} In _{0.25} O _{2-δ}	—
WO ₃ doped YSZ	No less than 15 mol%	2.0 × 10 ⁻¹ S/cm at 900°C for (WO ₃) _{0.05} (Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.92}) _{0.95}	—
Nb ₂ O ₅ doped YSZ	No less than 30 mol%Nb ₂ O ₅	—	—
Nb ₂ O ₅ doped CeO ₂	70 mol%Nb ₂ O ₅	—	2.7 S/cm at 905°C for (Nb ₂ O ₅) _{0.61} Ce _{0.39} O ₂
Th ₂ O ₃ doped YSZ	70 mol%Th	2.3 × 10 ⁻¹ S/cm at 800°C for (ThO _{1.74}) _{0.2} (Y _{0.14} Zr _{0.86} O _{1.92}) _{0.8}	—
Gd ₂ O ₃ doped CeO ₂	at least 40 mol%	8.6 × 10 ⁻² S/cm at 800°C for Ce _{0.6} Gd _{0.4} O ₂	0.16 S/cm at 800°C for Ce _{0.6} Gd _{0.4} O ₂

钙钛矿结构阳极材料 钙钛矿结构的氧化的化学式可以简写为ABO₃，式中A位是大的具有12配位数的阳离子B位是小的具有6配为数的阳离子，图1-8。

图1-8 钙钛矿 ABO_3 结构Fig1-8 The perovskite, ABO_3 structure

这种材料可以提供大量的氧离子空位因此一些钙钛矿氧化物具有非常好的氧离子传导率。相对小的B位阳离子的尺寸与过渡金属相近，因此可以引入过渡金属到B位，这些金属在不同的环境中显示不同的价态，因此又具有良好电导率。因此，对于一些钙钛矿结构的材料，可以具有混合导体的性质。

通过Sr, Mg掺杂的 $LaGaO_3$ 后的材料LSGM具有非常高的氧离子传导率^[65]。混合导体LSM具有中等的氧离子迁移率，以及LSC具有特别高的氧离子迁移率都被用作SOFC的阴极材料。 $La_{1-x}M_xCrO_3$, $M=Ca, Sr$, 具有很高的电导率，被用作SOFC电池组的连接体材料。

同样钙钛矿结构的材料也是有潜力的阳极材料。在这些材料中，铬酸盐和钛酸盐是最有希望的阳极材料^[66]。已经有人尝试把Sr, Ce掺杂到钛酸盐中，然而通常认为用Ce的阳极材料是独立的二相。 $La_{1-x}Sr_xTiO_3$, $La_2Sr_4Ti_6O_{19.5}$ 都被当作阳极材料测试。有人报道Y掺杂的 $SrTiO_3$ 阳极材料，这种材料在阳极条件下具有高的电导率^[67]。例如，优化组成后 $Sr_{0.86}Y_{0.08}TiO_3$ 在 $800^\circ C$, $pO_2=10^{-19}$ 条件下的电导率为 $82 S/cm$ 。在电导率测试之前经过了 H_2/Ar 还原。如果要是没有经过还原的话，电导率将会明显的下降，原因是在低温下只有更少的 Ti^{4+} 将会被还原 Ti^{3+} , Ti^{3+} 才是较高的电导率原因。目前使用的LSM或者LSCF阴极在 $1400^\circ C$ 还原气氛中将会发生脱离，钛酸盐高温预还原过程是不利于阳极和阴极的共烧。 $Sr_{0.86}Y_{0.08}Ti_{0.9}Sc_{0.1}O_3$ 的电导率至于 $1-2 S/cm(5\%H_2, 900^\circ C)$ 。SYT与YSZ或者LSGM在 $1400^\circ C$ 烧结10h，没有发生任何相变化，说明SYT与YSZ或者LSGM具有良好的热相容以及化学相容性。尽管 $SrVO_3$ 在 $800^\circ C$ 就显示很好的电导率 $1000 S/cm$, $pO_2=10^{-20} atm$ ，但是它在更强的氧化气氛中却很不稳定^[68]。钙钛矿氧化物LSCF在中温($550-700^\circ C$)可以当作SOFC的阳极材料，但是其在阳极条件下的稳定性还为可知，尽管在低温下 $SrFeCo_{0.5}O_x$ 具有较好的离子迁移率和电导率。 $SrFeCo_{0.5}O_x$, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.5}$, LSCF都被报道说是具有潜力的阳极材料，但是其具

体微观结构尚不清楚，另外作为阳极测试，性能也不是很理想。

以上提到过， $\text{LaCrO}_{3-\delta}$ 已经被研究作 SOFC 的连接体材料^[69]，然而由于它在高温下无论是还原条件还是氧化条件，都能保持稳定，多以它仍有潜力作为 SOFC 的阳极材料^[70]。文献报道的用这些材料时极化电阻特别大，不适宜 SOFC 的操作。由于在还原气氛下 $\text{LaCrO}_{3-\delta}$ 没有明显的重量损失表明铬酸盐严格的保持六配位结构，实际上 Cr^{3+} 确实倾向六配位，因此在晶格中通过掺杂而产生氧空位是非常困难的。当在 B 位掺杂变价耐还原气氛的过渡元素如：Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu，在高温下将会产生氧空位。因此为了是材料通过缺陷传递而具有明显的离子迁移率，就必须使掺杂到某一定程度。在这些掺杂剂中，Ni 最有效而且当 10% 的 Ni 取代时，电阻极化可以降到最低^[71]。在最近的报道中，组合阳极材料，5%Ni，以及 50/50 混合物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 成功地对各种燃料运行^[72]。也考虑将钛酸盐与铬酸盐在 B 位的结合，最高的电导率在 5% H_2/Ar 大约为 5S/cm，1000℃，材料组成为 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 。由于极化现象特别严重，因此其催化性能不是很理想。

尖晶石阳极材料 在 SOFC 的一些设计中，例如集成平板，就利用尖晶石材料将 SOFC 的活性组分涂在其上面，因此尖晶石也是阳极材料的候选材料。值得一提的是，它与 YSZ 具有相当好的热膨胀匹配效。Flot 以及 Irvine 研究了过渡金属掺杂的 Mg_2TiO_4 材料的电导率^[73]。尖晶石材料 A 位，B 位，或者同时被 Fe, Cu, 及 Mn 取代。这些材料在空气中的电导率为 10^{-4} - 10^{-3} S/cm，在 5% H_2 中为 1-5S/cm，温度都在 930℃。

1.3.4 连接体材料

SOFC 连接材料主要用在电池组中，起连接相邻阳极和阴极的作用，特别在平板式 SOFC 中还有疏导气体的作用。连接材料直接影响电池堆的工作效率，是关键材料之一，要求其在氧化、还原气氛中稳定、具备一定电子电导性而不能有离子电导性、致密性以免气体在阴极、阳极间泄漏。目前常用的连接材料有 LaCrO_3 基材料以及 Ni、Cr、Fe 基合金材料等^[74-77]。

1.4 固体氧化物燃料电池国内外研究进展

1.4.1 国内研究进展

国内最早开展 SOFC 研究的是中科院上海硅酸盐研究所，80 年代就开始系统研究了流延法制备氧化锆膜、阴极和阳极材料、单体 SOFC 结构等技术，掌握了

湿化学法制备稳定的氧化锆纳米粉和致密陶瓷的技术,目前正在进行YSZ电解质的制备及平板式SOFC的研究。

中科院化工冶金所1991年从研制材料着手,制成了管式和平板式单体电池,功率密度达 $0.09\sim 0.12\text{W}/\text{cm}^2$ 。中科院大连化物所在平板式SOFC的开发、薄膜型固体电解质制备工艺等方面开展了较多研究;目前该所采用低成本无机膜制备技术成功制备了管式固体氧化物燃料电池,摈弃了高成本的CVD和EVD等气相沉积技术,大幅度降低了管式电池的制备成本,单管电池开路电位在 1.0V 以上,在 800°C 、 0.7V 下的输出功率达 25W 以上。中国科技大学在自然科学基金会和863计划的资助下,从1992年开始对中温SOFC($600\sim 800^\circ\text{C}$)展开了基础研究。此外,吉林大学、清华大学、华南理工大学、中科院山西煤化所和中科院北京物理所等单位均于20世纪90年代初进行了管式和平板式SOFC的研究。最近有许多高校陆续加入这个队伍中来,例如天津大学、中国矿业大学、合肥工业大学、哈尔滨工程大学等。

1.4.2 国外研究进展

管式SOFC是目前最接近商业化的固体氧化物燃料电池。Westinghouse动力公司(WPC)是高温管式SOFC技术的先锋,该公司研制了管状结构的SOFC,用挤出成型的方法制备多孔氧化铝或复合氧化锆支撑管,然后采用电化学气相沉积方法制备厚度在几十到 $100\mu\text{m}$ 的电解质薄膜和电极薄膜。图1-9为该管式SOFC的示意图。1987年,该公司在日本安装了 25kW 级发电和余热供暖联用SOFC系统。

1997年12月和2002年5月,西屋公司和西门子公司合作分别在荷兰安装了第一组 100kW 级管状SOFC系统,图1-10,在加州安装了第一套 220kW 级SOFC与气体轮机联动发电系统,累计运行时间均在 1.3 万小时以上,能量效率在 50% 左右。此外,该公司为了降低制造成本和提高电池组的输出功率密度,已用空气极支撑结构代替多孔支撑管,并将电池制备过程中的三个EVD步骤减至一个,目前正努力淘汰最后一个EVD步骤。日本的一些公司也在开展管式SOFC的研究与开发。Kansai电力公司的电化学反应活性区长度为 150cm 的管型SOFC,已经进行了 10529 小时的高电流密度放电试验,热循环次数达到 101 次。Ontario Hydro的空气电极支撑(Air Electrode Supported, AES)结构管式SOFC单电池进行了 1725 小时的试验,其中 1475 小时在 5atm 下加压运行。

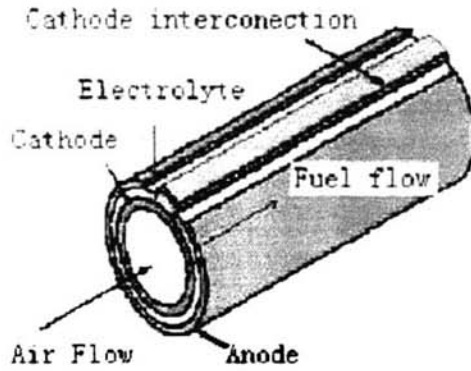


图1-9 管式SOFC示意图
Fig1-9 Schematic diagram of tubular SOFC

汽车应用领域，SOFC的发展也很活跃。奔驰汽车制造公司1996年对2.2kW级模块试运行达6000小时。2001年2月16日，由BMW与Delphi Automotive System Corporation合作近两年研制的第一辆由SOFC作为辅助电源系统(Auxiliary Power Unit, APU)的汽车在慕尼黑问世，作为第一代SOFC/APU系统，其功率为3kW、电压输出为21V，其燃料消耗比传统汽车降低46%。其它如Toyota、Nissan、Honda、Ford等汽车公司都有自己的SOFC项目。

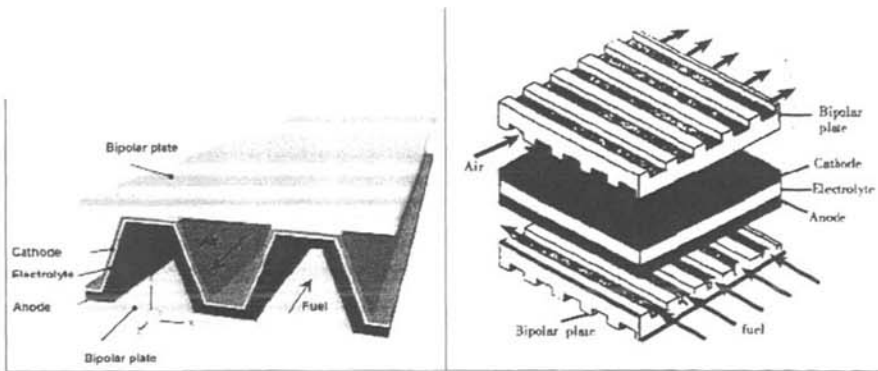
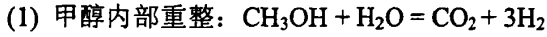


图1-10 瓦楞式和平板式SOFC示意图^[81,82]
Fig1-10 Schematic diagram of planar SOFC

1.5 直接碳氢燃料固体氧化物进展

目前，SOFC的工作温度在400℃以上，原则上能适应任何可以燃烧的燃料。包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲醇、乙醇、甲酸、天然气、沼气及汽油等碳氢

燃料。所谓直接碳氢燃料固体氧化物燃料电池，是指碳氢燃料不经过附加重整器的重整而直接用于SOFC，这样可使系统简化并为其应用于移动式电源带来了希望。碳氢燃料在阳极侧的反应可能有三种形式：以甲醇为例说明^[85]：



同时，还可能伴随有水气转换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$

碳沉积反应： $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ， $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$

应用碳氢燃料存在的一个问题是：操作过程中有碳沉积在阳极上，使电极活性迅速下降，造成电池输出性能的衰减，严重时堵塞燃料气的通道，使电池系统不能正常运行。如果碳氢燃料能直接电化学氧化，那么就可以避免碳沉积；事实上这种情况很难达到，只有通过调整水蒸汽和碳氢燃料的比例（S/C）以及开发合

表1-3 SOFC国际最新发展状况^[83,84]
Table 1-3 Status of SOFC Research and Development

结构	单位	规模
管式	Westinghouse Electric Power Develop. Co. Ltd.	250kW, 0.3-0.4W/cm ² , 950°C
	Mitsubishi Heavy	10kW
	National Electrotech. Lab	1.2kW
	Siemens AG	10.8kW, 0.6W/cm ²
平板式	CFCI, Australia	5kW, 0.2 W/cm ²
	Zteck Co.	1.0kW
	Fuji Electric	2-5kW
	Sanyo Electric	25kW, 0.23 W/cm ²
	Allied Signal	0.7kW, 0.54W/cm ² , ~10μmYSZ, 800°C
	Julich Center, Germany	0.5kW, 0.23W/cm ² , ~10μmYSZ, 750°C
	Global thermoelectricity	0.83 W/cm ² , 750°C
块状设计模型	Chubu Electric Inc. Mistsubishi Heavy	5kW, 0.223 W/cm ²
热交换一体化	Swiss Sulzer	1kW
燃料处 理一体化	Ceramatec. Inc.	1.4kW, 0.18 W/cm ²

适的阳极催化剂来解决碳沉积问题。目前发展碳氢燃料SOFC阳极材料的途径大

致有三种:

- (1) 采用传统的Ni-陶瓷阳极, 通过优化燃料电池的操作条件使沉积的碳被及氧化或被气流带出, 从而减少碳在阳极的沉积。
- (2) 采用Cu-陶瓷、 CeO_2 基阳极材料, Cu是良好的电子导体而对碳沉积反应显示惰性, CeO_2 对碳氢燃料的电化学氧化也具有催化活性。Cu-GDC、Cu- CeO_2 -YSZ、Cu-SDC等被用作碳氢燃料SOFC阳极材料已有报道。
- (3) 发展对碳沉积没有催化作用且为电子导体的陶瓷阳极材料。阳极材料必须具备电子电导性, 电子/离子的混合导体更能促进对碳氢燃料的直接氧化。电子导体LSMC、NT和混合导体SFC、SCF、LSFC均有较好的性能。

1.6 直接碳燃料电池 DCFC

1.6.1 DCFC 概述

H_2 燃料电池已经经过长时间的发展将要工业化应用了, 国外已经出现大规模的电池组。但是效率不是太理想, 还要受燃料的限制, 积碳就是技术上的难题之一。因此可以将这些原料分成2类, 一类是氢燃料, 供SOFC使用, 另一类为碳原料, 可以供DCFC使用。人们早在19世纪就试图用煤作燃料, 用燃料电池来发电^[87], 在20世纪, SRI也零星地做了一点这方面的研究^[88], 图1-11清楚地描绘了燃料电池的发展历程。在实验中, 遇到的主要问题有: (1)熔融电解质的腐蚀(2)阳极反应速率较低, (3)碳电极制备的费用较高。最近LLNL在在可能历史遗留困难方面取得了较大进展, 通过对原油以及生物质的低温分解制备了比表面积较大的碳材料。这些碳颗粒一旦和熔融的碳酸盐接触, 就会变成刚硬的阳极材料。

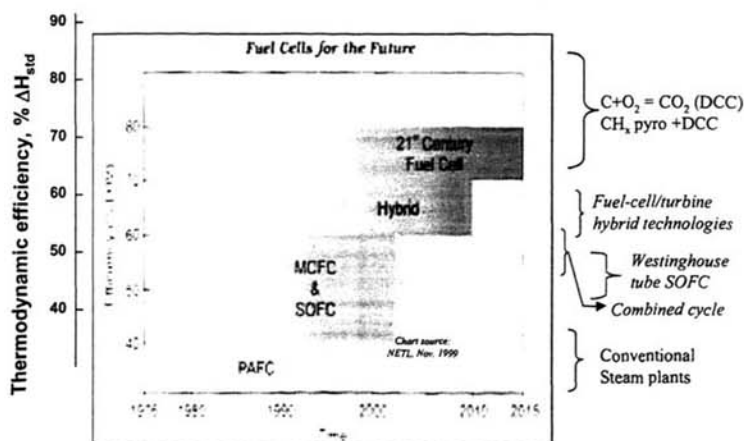
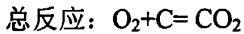
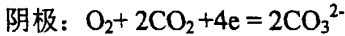
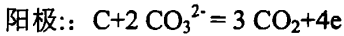


图1-11 燃料电池的发展历程^[88]
Fig 1-11 Development Stage of fuel cell

1.6.2 电化学原理

阳极反应就是碳与电解质的 CO_3^{2-} 反应，释放出 CO_2 和电子，在阴极，从阳极过来的电子和 O_2 以及 CO_2 反应生成 CO_3^{2-} ，电极反应如下：



DCFC电池的碳碳的体积能量密度很高，可以达到20KwH/L,超过许多其他物质，如氢2.4 KwH/L，锂6.9 KwH/L，锌 9.3 KwH/L。

另外，锂化的氧化镍通常用作阴极材料，阴极反应的 CO_2 可以从阳极反应产物循环过来，通过 CO_2 的流动可以使C颗粒更好的分散在熔融的碳酸盐里。电池工作的示意图如图1-12。它不产生氮氧化物、烟尘等污染物，阳极产生的 CO_2 没有受到空气的稀释，是纯净物，可以方便的加以回收利用。这里的化学能转化为电能过程的转化效率也不受卡诺循环的限制，而是由总反应的自有能的变化控制的。

热力学效率为问题T下的自有能除以标准焓即： $\frac{\Delta G(T)}{\Delta H_{298}^0}$ ，式中 $G = H - TS$ 。

对上述总反应，熵变几乎为0，按照上式反应的效率可以达到100%，相比之下在特定电流密度下 H_2 和甲烷的利用率只有75-85%。

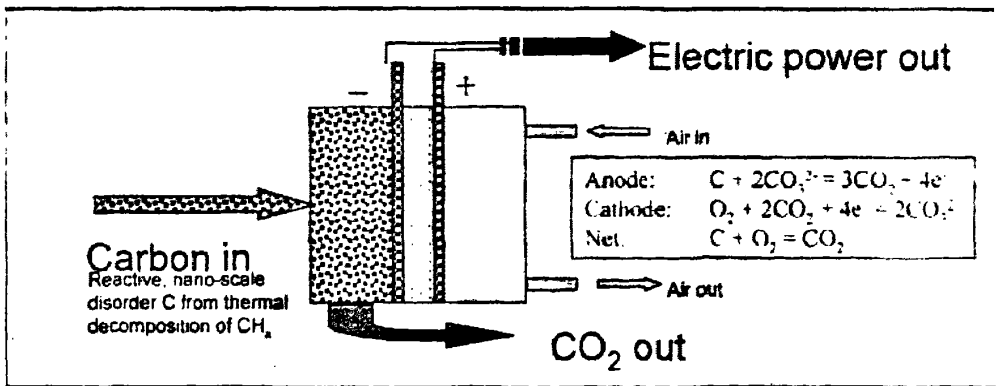


图1-12 DCFC工作示意图^[88]
Fig1-12 Schematic process in DCFC

1.6.3 DCFC 的研究现状

国内还没有这方面的文献研究报道，中国科技大学已经开始着手进行研究。

由于理论尚未成熟,一些技术难题还没有解决,因此直接碳的研究还处于实验室阶段。Jacques: 15-40Kw的煤电池, SRI: 建立了 10^5 级的燃料, 美国华盛顿煤碳实验室下的LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)进行研究, 取得了一定成果。它于1999年第一个建立基于碳酸盐电解质的250kW@2kW/m²的DCC装置, 发电效率可以达到80%, 设计寿命为5年, 装置见图1-12。

表1-4 不同燃料之间的效率比较^[88]

Table 1-4 Comparison of efficiencies of fuel cell
Comparison of Efficiencies of Fuel Cells Using Synthetic or Refined Fuels, T = 750-850 °C

Fuels	Thermal efficiency $\Delta G^\circ(T)/\Delta H^\circ_{298}$	Fuel utilization factor	Voltage Efficiency**	Net efficiency
C	100.3	1.0	0.8-0.9	0.80-0.90
H ₂	70	0.75-0.85	0.8	0.42-0.48
CH ₄ *	89	0.75-0.85	0.8	0.53-0.60

另外, 美国科学应用与联合研究公司(SARA)已经成功地发展并示范了第四代DCFC, 并且都是以熔融氢氧化物作为电解质。SARA的研究人员指出, 之所以要选用熔融氢氧化物作为电解质而不是碳酸盐, 主要是因为相对于碳酸盐它有以下的优势: 更高的离子电导率、更高的碳电化学活性、更高的阳极氧化速率和低的超电势; 更低的操作温度, 从而可以选用价格低廉的材料; 有更高的碳氧化效率。熔融氢氧化物一直没有得到应用, 主要是因为它会慢慢吸收CO₂而转变成碳酸盐, 从而使上述优势全部丧失后来, SARA的研究人员通过不断努力找到了阻止

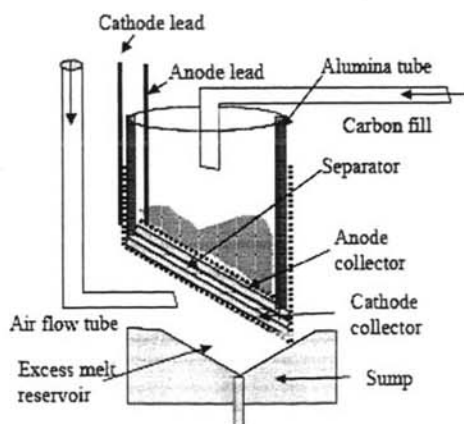
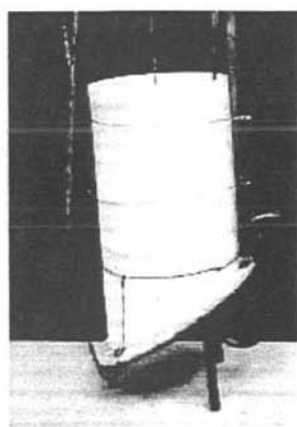
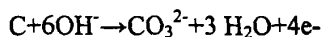
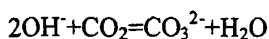
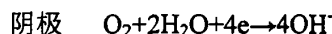
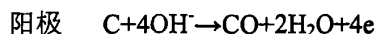


图1-12 LLNL实验室设计的DCFC测试装置^[89] a 全图, b 剖面图
Fig 1-12 DCFC measurement device designed by LLNL

和降低生成碳酸盐的方法：确保电解质中含有尽量多的水分，这一点可以用如下方程式解释



可能的反应机理：



1.7 本论文的研究及意义

固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）是一种高效、清洁的能量转化装置，除用氢气作燃料外还适用多种碳氢燃料。在直接碳氢燃料SOFC中，燃料（如：甲醇）能够不必经过外部重整而被热解成 H_2 和 CO 以用作电池的燃料，从而使系统简化并提高了燃料的利用效率。这种SOFC，因在固定式电站、移动式电源中的应用具有优势，而日益受到关注。然而，影响其商业化应用的一个主要障碍是电池操作过程中在阳极上有碳沉积出现，比如：用 $\text{Ni-CeO}_2(\text{YSZ})$ 作阳极材料就有明显碳沉积。由于碳沉积，电极活性迅速下降，并造成电池输出性能的衰减，严重时甚至会堵塞燃料气的通道，使电池系统不能正常运行。氧化物对 C-C 键的形成不具备催化作用，因此可避免碳沉积发生。 n 型半导体 CuO 、 p 型半导体 NiO 、 CoO 等过渡金属氧化物，对氢气、碳氢燃料有良好的电化学催化氧化作用，但它们的电导率较低，不能满足阳极材料的要求。

本论文的主要通过实验和理论分析，找到性能较好的阳极材料，这种材料在 H_2 燃料及甲醇作燃料时都应该具备较高的功率密度，同时确定固体氧化物燃料电池单电池的工艺条件。建立直接碳燃料电池的实验装置，确定以后研究的方向。

(1) 用 MO-SDC 材料， CeO_2 以及集阳极材料压制电池片后烧结，考察对电池生坏的烧结温度电池性能的影响，并分析烧结过程对电池性能的影响，确定最佳的烧结工艺，同时选择 MO-SDC 作阳极时电池生坏的烧结温度。

(2) 考虑在 MO-SDC 体系中添加具有较好尺寸、较高导电性能的生长碳纤维来优化阳极材料的热稳定性以及导电性，选择 MO-SDC 的制备过程中干凝胶最佳的焙烧温度。

(3) 考察甲醇作燃料时阳极材料的性能，并对碳氢作燃料时的积碳情况作出分析。

(4) 初步建立直接碳燃料电池的测试装置，以及确定制作单电池的材料，初步制备电池，测试其性能。

第二章 实验部分

2.1 实验原料、仪器、试剂

本课题研究的主要是固体氧化物燃料电池 SOFC 的过渡金属氧化物-氧化铈基阳极催化剂材料, 对这种材料进行掺杂; 另外, 考察直接碳燃料电池的电解质的选择对电池电性能的影响, 所用原料列于表 2-1, 主要实验设备及仪器列于表 2-2。

表2-1 实验所用原料及试剂
Tab 2-1 Experimental raw materials and reagents

样品名称	性能指标	产地
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.95%	山东鱼台清达精细化工厂
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.95%	山东鱼台清达精细化工厂
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	分析纯	天津大学科威公司
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	化学纯	天津市苏庄化学试剂厂
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
$BaCO_3$	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
$CaCO_3$ 、 $SrCO_3$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	分析纯	天津大学科威公司
甲醇, 乙醇	分析纯	天津大学科威公司
K_2CO_3 Li_2CO_3	分析纯	天津大学科威公司
Al_2O_3	分析纯	天津大学科威公司
$LiAlO_2$	分析纯	中国科技大学设备处
活性炭(AC)	三等品比表面积	福建宁德鑫森化工有限公司
导电纤维	比表面积 $>1000m^2/g$	日本昭和公司
针状焦	$d_p > 2.134g/cm^3$	锦州石化
电池电解质材料	三等级样品	中瑞 DMFC 联合研究网
电池阴极材料锂化 NiO	三等级样品	瑞典皇家理工学院
电池阴极集电极 C-Ag	三等级样品	提供

2.2 实验方法

本实验所用氧化物材料均采用硝酸盐/柠檬酸凝胶燃烧法制备。这种方法以
表2-2 实验仪器及设备

Tab 2-2 Experimental equipments and apparatus

名称	型号	产地
电子天平	AL204 型, 200g, $\pm 0.1\text{mg}$	瑞士, Mettler-Toledo
电加热炉	FD-2, 220V 1kW	浙江嘉兴风桥电热器厂
电热鼓风干燥箱	101-1S	天津华盛科学仪器设备厂
马弗炉	RJX-4-9, 4kW 1000 $^{\circ}\text{C}$	天津实验电炉厂
球磨机	ND6-0.4L	南京南大天尊电子有限公司
炭化炉	SK-4-12 管式电阻炉	天津实验电炉厂制造
氮气净化器	NP-3 型 N_2 加压净化器	中科院山西煤化所制造
超声波发生器	KQ318, 25kHz	昆山超声波仪器有限公司
燃料电池测试仪		合肥昌源仪器制造厂
X射线衍射仪	D/max-2500	日本, Rigaku公司
偏光显微镜	Eclipse E600 POL 型	日本, Nikon 公司
扫描电子显微	XL30	荷兰, Philips XL30

柠檬酸为络合剂和燃料、硝酸盐为氧化剂, 通过凝胶的快速燃烧反应所产生的大量热来制备氧化物粉体。具体过程为: 以金属硝酸盐、柠檬酸为原料, 配制成溶液后, 盛放在坩锅中并在电热炉上加热; 随着溶剂的蒸发, 溶液粘度逐渐增大, 当转化为溶胶时, 停止加热并把溶胶放入烘箱, 在110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下充分干燥; 随后把干燥的凝胶态物在马夫炉中焙烧, 得到氧化物的灰烬, 球磨后得到所需氧化物粉末。这种合成方法具有以下优点:

(1) 快速合成颗粒较细的样品, 凝胶燃烧后所得粉末颗粒粒径在微米级, 研磨后可至纳米级。

(2) 化学均匀性好, 各组分能在分子水平上混合, 所得粉体进一步烧结处理时有利于颗粒间物质扩散, 从而改善材料的烧结性能, 所得样品反应活性高。

(3) 可容纳不溶性组分, 对于几种不能在同一温度下处理而又要求其均匀混合的粉末, 不溶性颗粒均匀地分散在其它不形成沉淀的组分的溶液里, 形成凝胶后, 不溶性组分可以自然地分散到凝胶中。不溶性组分颗粒越细, 体系的化学均匀性就越好。

本实验用这种方法制备了SDC, MO-SDC材料, SDC制备过程为: 按

$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$ 化学计量比，用分析天平称取 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 放入坩埚，加入适量柠檬酸和去离子水，然后在电加热炉上加热溶液，随着溶剂的蒸发，溶液逐渐变成溶胶，此时停止加热并把溶胶放入烘箱中在 $110^\circ C$ 条件下充分干燥后，溶胶转变为凝胶，最后凝胶在 $600^\circ C$ 加热自燃，在硝酸盐分解的同时碳成份也被完全除去。生成的粉末在 $800^\circ C$ 下煅烧5h以便形成良好的氧离子导体—钐掺杂的氧化铈SDC。

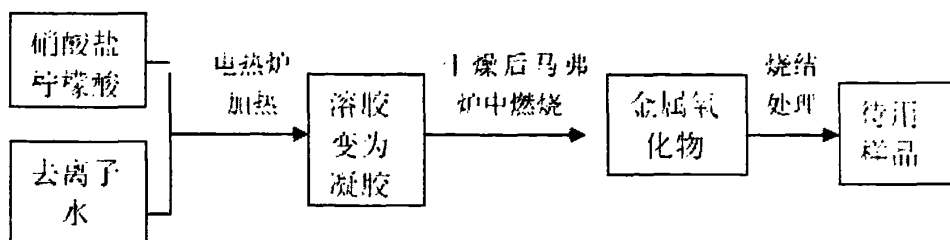


图2-1 硝酸盐/柠檬酸凝胶燃烧法制备氧化物流程图

Fig2-1 Scheme of preparing anode materials using nitrate/citrate gel combustion method

2.3 阳极材料的制备

2.3.1 阳极材料的要求

SOFC阳极（燃料电极）材料的选择与燃料气体在电极一侧发生的催化氧化反应机理有关，阳极性能将直接影响电池的能量转化效率，一般应满足以下一些要求：

- (1) 材料对燃料的催化氧化活性高，如果使用碳氢燃料，要求其对于C-C键的形成没有催化作用，以有效减少碳沉积的发生；
- (2) 电子电导性好，最好有一定的离子电导性，以扩大电极反应区域；
- (3) 高温和还原环境下结构稳定并且与其它电池组分的热膨胀系数相匹配，以防止电池在烧结和测试过程中开裂或分层；
- (4) 具备一定的孔结构，使燃料气体容易渗透并且产物气体能及时排出；
- (5) 在电解质薄膜化的电池中，阳极起支撑体作用，还要求其有足够的强度。

2.3.2 通常使用的阳极材料及制备方法

本试验研究的阳极为过渡金属氧化物-SDC基材料。过渡金属氧化物对C-C键的形成不具备催化作用，因此可避免碳沉积发生。n型半导体CuO、p型半导体NiO

及CoO等过渡金属氧化物，对氢气、碳氢燃料有良好的电化学催化氧化作用；萤石型结构的CeO₂在还原气氛下成为氧离子、电子混合导体，有利于扩展三相反应区域，进而加强对燃料的催化作用。

过渡金属氧化物的制备温度对其催化活性有重要影响。作为良好的O²⁻离子导体，SDC必须在600℃以上的条件下煅烧，这比CuO等过渡金属氧化物的制备温度要高，所以首先在800℃条件下烧结氧化钆和氧化铈的混合物以生成良好的O²⁻离子导体。然后，精细多孔的SDC粉末被添加到柠檬酸和硝酸盐的溶液中，硝酸盐充分浸渍进SDC空隙中，溶剂加热蒸发后形成均匀的凝胶。

具体制备过程如下：取适量的Cu(NO₃)₂·3H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O等过渡金属硝酸盐及精细的SDC粉末添加到去离子水中，柠檬酸和硝酸盐的比例(c/n)为1~2:1。这种固体-溶液的混合物在坩埚中被加热直到变成凝胶，然后把该凝胶放入烘箱110℃烘干，随后干燥的凝胶被放入马弗炉中500℃燃烧30min以生成MO-SDC粉末。生成的粉末需在一定温度氮气气氛条件下热处理后才能用作阳极材料，图2-2 材料热处理工艺装置图。

但制备的MO-SDC粉末电导率较低，不能满足阳极材料的要求。为改善材料的导电性能，实验中尝试把具备良好电导率及高温抗氧化性能的炭材料被添加进MO-SDC中，以提高阳极材料的电导率。取一定量的VGCF和MO-SDC粉末混合并在玛瑙罐中机械球磨5h，然后在管式炉中N₂气氛下680℃烧结1h，即制备成VGCF-MO-SDC。

2.4 材料的表征方法及电池的测试手段

2.4.1 材料的表征方法

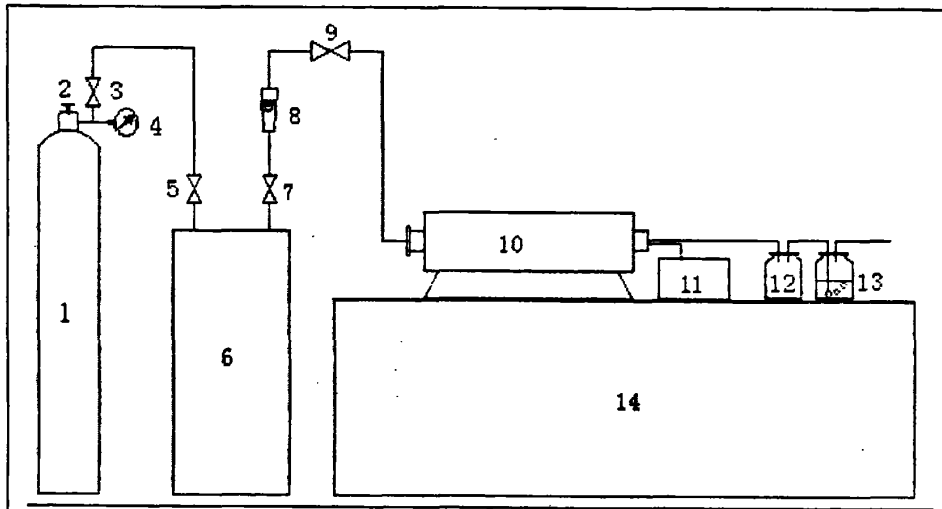
扫描电子显微镜分析SEM 利用样品表面微区特征（如形貌、原子序数或化学成分、晶体结构或位向等）的差异，在电子束作用下产生不同强度的材料物理信号，导致阴极射线管荧光屏上不同区域的亮度差异，从而获得具有一定衬度的图像，用以对样品进行整体或局部的结构和形貌分析。本实验中用硝酸盐/柠檬酸凝胶燃烧法制得的粉末，其粒度对其烧结性能有重要影响，并且烧结后的材料的粒度及微观结构也决定着阳极的性能，通过扫描电镜（SEM）来表征材料的微观形貌，以选择合适的制备工艺条件。在用SEM分析之前，粉末样品需用乙醇浸泡并用超声波进行分散后涂于载玻片上，然后在样品表面喷金以进行形貌分析。

X射线电子衍射分析XRD 作为另一种微观结构分析手段，对具有周期性晶格结构的样品分析十分有效。本实验所制备材料的晶体类型将直接决定其电导

性能的优劣，通过X射线衍射谱图的分析来优化材料制备工艺，以便合成具备良好导电性的阳极材料。

2.4.2 单电池的构造方法及测试手段

实验采用共压法制备单电池片，这种方法工艺简单，对设备要求低。所用的模具可以压制直径为12mm、厚度为1mm左右、测试中其有效活性面积为 0.64cm^2 的电池片。电池片有五层材料组成，分别为阴极、电解质、阳极及两电极侧的集电极材料。压制电池片时，取一定量的阴极集电极材料，均匀地撒在模具中，然后再撒一层阴极材料并碾平，在此基础上依次平铺适量电解质材料、阳极材料和阳极集电极材料并分别碾平、压实，随后把模具置于液压机上25MPa下共压成型，即得单电池片生坯。



1. 氮气瓶；2. 减压阀；4. 压力表；3、5、7、9. 阀门；6. 氮气净化器；8. 转子流量计；10. 管式炉；11. 温控仪；12、13. 尾气瓶；14. 工作台

图2-2 材料热处理工艺装置图

Fig 2-2 Schematic process flow for heat-treating of materials

生坯需经过烧结才能使用，一般在程序控温炉中 600°C 下烧结0.5h。这种烧结过程是在低于熔点的温度下焙烧，在部分组分转变为液相的情况下，使粉末或细粒复合材料烧制成具有一定强度的陶瓷体的过程。烧结过程中，物质在微粒表面上和晶粒内发生扩散，烧结反应的推动力是微粒表面自由能的降低，即：微粒部分互相熔合，总表面积减小。通过控制阳极材料的粒度及烧结温度和时间，得到一种包含大量晶态微粒和气孔的阳极层，其中还存在有许多晶粒间界；这些间界和气孔组成了反应的三相界面区域，对燃料的催化氧化是至关重要的。

由于电池片有五层性质不同的材料组成，烧结过程中材料的收缩率会有差异。如果材料选择不当，在烧结过程中很容易发生变形，严重时导致电池向某一面弯曲变形。

热膨胀是指温度改变 Δt 时，固体在一定方向上发生相对长度的变化 $\Delta L/L_0$ ，称为线膨胀系数 α ，即： $\alpha = \Delta L / (\Delta t L_0)$ 。固体热膨胀是由相邻原子之间的平衡距离随温度变化而引起的，热膨胀系数受固体结构和原子间键力的影响。热膨胀系数对电池片的烧结性能也影响很大，如果热膨胀系数不匹配，层间会发生变形甚至开裂，导致电池不能使用。通过优化材料的组成、粒度分布以及初始粉末的热处理温度、时间等条件，可以得到烧结性能良好的阳极材料。

图2-3为烧结后的电池片五层结构的显微照片，两电极侧的集电极层的厚度约为 $100\mu\text{m}$ ，电解质层约为 $350\mu\text{m}$ ，其上的阴极层厚约为 $200\mu\text{m}$ ，其下的阳极层厚约为 $250\mu\text{m}$ 。使用合肥昌源仪器制造厂的燃料电池测试仪，对电池的I-V特性进行测试，从而直接评价阳极材料性能的优劣，测试装置如图2-4所示。

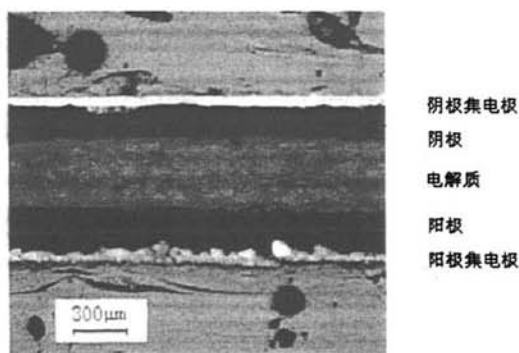
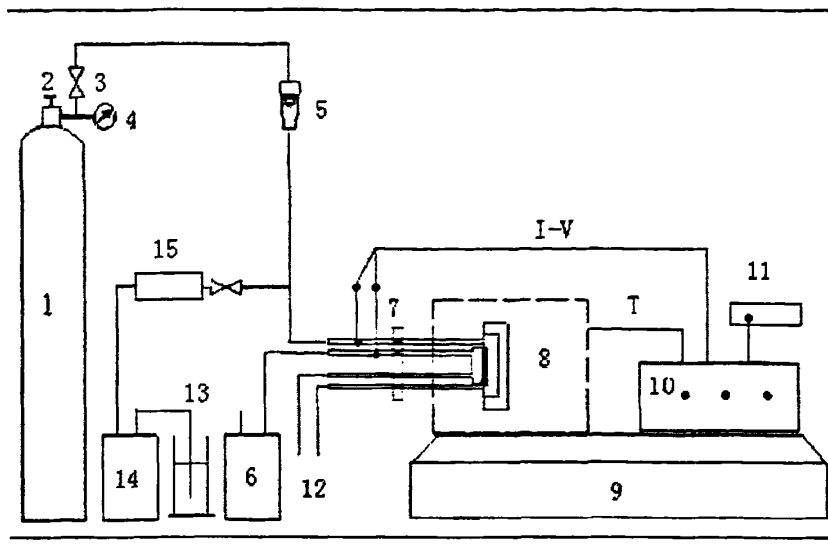


图2-3 五层结构电池片的生坯烧结后显微照片
Fig 2-3 Microstructure of cell after being sintered

测试中，燃料使用的是氢气或甲醇，氧化剂为空气；氢气的流量控制在 $60\sim 70\text{ml/min}$ ，若用甲醇作燃料，则需经恒流泵调节流量为 0.2ml/min 并经石英材料的预热器 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 预热后，以气态形式流到阳极侧；空气充分供应。电池测试温度为 $450\sim 600^\circ\text{C}$ ，由于电池为陶瓷材料，所有测试过程中温度要逐步调节，以免因温度变化剧烈而导致电池片开裂。



1. 氢气瓶; 2. 减压阀; 3. 阀门; 4. 压力表; 5. 气体流量计; 6. 空气泵; 7. 电池
 夹具; 8. 加热炉; 9. 工作台; 10. 温控及I-V数显仪; 11. 电源; 12. 氢气及空气
 尾气; 13. 甲醇容器; 14. 恒流泵; 15. 石英预热器

图2-4 电池测试装置示意图

Fig 2-4 Schematic for testing of fuel cells

第三章 单电池烧结工艺的选择

在实验中发现,制备的单电池生坯在马夫炉中不同温度下烧结,会有不同的形貌和电池性能。在较低的温度下烧结,电池烧结较好,但是性能较差;烧结温度过高,由于电池各个部分材料的热膨胀系数的差异,导致烧结后的电池片发生很大的变形,弯曲较大,以致不能进行测试评价。首先对烧结过程进行分析,然后根据得出的结论设计出实验。实验采用3种阳极材料分别在不同温度下烧结,通过对性能(功率密度)和电池外貌的评价选择适宜的电池生坯烧结温度、时间,测试时都用 H_2 作为燃料。

3.1 烧结过程分析

3.1.1 烧结概述

固体素坯在烧结之前是由许许多多单个的固体颗粒组成的,在坯体中的含有大量的气孔,气孔率大约 25-60%,具体数值和素坯自身的材料性质以及成型工艺有关。如果对固体素坯进行加热,坯体中质点将会发生迁移,高达某一温度,素坯将随时间的延长而发生收缩;在低于熔点的温度下,素坯变成致密的多晶体。这一过程称为烧结。

在这一过程中,发生的主要变化为微粒或晶粒尺寸与形状的变化,以及气孔尺寸与形状的变化。在烧结完全致密的最后阶段,气孔将消失,这显然是个理想状态。烧结而导致材料致密化的基本推动力是系统表面能的下降,原来的固气界面逐步消除转而由新的能量更低的固固界面代替。由于固体传质在高温下才有显著的速率,因此烧结过程在高温下才能真正的进行。烧结温度一般为材料熔融温度的 0.3-0.9 倍,具体数值取决于材料自身的特性以及外部环境。烧结过程结束后,宏观上表现为体积的收缩,致密化以及强度增大;在化学性质上,对某些材料还可以得到活化,性能得到改善。烧结的程度可以通过气孔率,收缩率以及密度等和时间的关系来表征。

3.1.2 初期烧结过程动力学

固体粉料组成的坯体开始烧结时,料粒之间的接触面积扩展,坯体开始收缩,

当收缩率达到 0-5%时，烧结过程被称为初期阶段。在这一阶段，固态球形颗粒表面和它的颈部区域之间的化学位差值提供了传质的推动力，使传质可以最快的进行。固体烧结比较常见的传质模型是蒸发-凝聚过程，前提是当颗粒表面与其颈部区域之间有较高的蒸汽压。

在烧结初期的各种机理中，蒸发-凝聚是比较容易定量处理的一种传质机理。如图 3.4 所示，颗粒表面具有正的曲率半径，而两个颗粒接触的地方具有一个负的曲率半径的颈部。在表面处的蒸汽压高于颈部处的蒸汽压，二者之间的蒸汽压差是物质由颗粒向颈部传递的推动力。

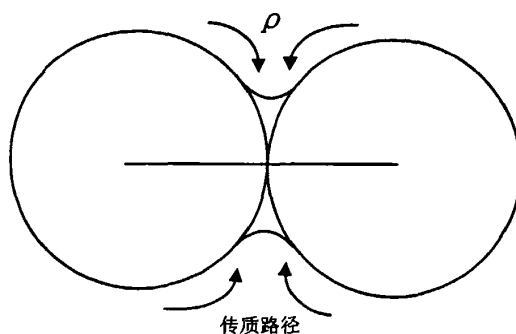


图 3-1 蒸发-凝聚的传质机理

Fig3-1 Mass-transfer mechanism of evaporation- agglomeration

由 Thomson-Freundlich 或 Kelvin 方程与图 3-1 所示的有关参数可以得到如下方程：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} p_0}{\sqrt{2}R^{3/2}T^{3/2}d^2} \right)^{1/3} \gamma^{-2/3} t^{1/3}, \frac{x}{r} < 0.3$$

式中， p_0 为颗粒表面的蒸汽压； γ 为表面能； M 为蒸汽相的分子量， d 为材料的密度， x 为颈部的高度， $\frac{x}{r}$ 视为颈部生长速率，该速率正比于颗粒表面的蒸汽压 $p_0^{1/3}$ 与时间 $t^{1/3}$ ，而反比于颗粒原始粒径。因此，对于蒸发-凝聚机理而言，烧结温度（决定材料的蒸汽压）与原始颗粒的尺寸是影响颈部生长的主要因素。在烧结的初期，表面扩散往往是重要的，是容易发生的，其不影响素坯的收缩率或气孔率，只影响颗粒及气孔的形状。

固态材料经过初期烧结而形成颈部喉，相互结合在一起的微粒将开始生长，其平均尺寸将逐渐增大。当平均晶粒尺寸增大时，某些晶粒必然增大，对应的另一些晶粒必然缩小与消失。晶粒生长的控制十分重要，这将影响到最终材料的性能和致密化程度。晶粒生长的过程也就是晶界运动的过程，因此可以通过对晶界

运动的控制也调节晶粒的生长。假定晶粒生长的瞬时平均速度正比于晶界运动的平均瞬速率,以最简单的纯单相系统原子从弯曲晶面的某一侧越过晶界而进入另一侧为例来推导,得出:

$$G^2 - G_0^2 = Ct$$

式中 G 为某一时刻晶粒的平均尺寸, G_0 为晶粒初始时刻的平均尺寸, 上式即为初始晶粒尺寸为 G_0 时的抛物线晶粒生长规律。

但是对于多相系统, 例如 MO-SDC 体系, NiO 的生长必然会受到 CuO、CoO、气孔以及 SDC 的影响。由于晶界上的第二相要牵制晶界的运动, 因而晶界上第二相的数量和尺寸与晶粒生长可能达到的程度密切相关。当第二相处于晶界上时, 总的晶界能量要减少, 所减少的数值等于晶界比表面能乘以第二相所占据的面积。在晶界的第二相削弱了晶界运动的能量, 当第二相所产生的阻力等于弯曲界面运动的驱动力时候, 晶界运动将停止, 晶粒生长结束, 这时晶粒的尺寸为极限尺寸。晶粒极限尺寸 G_f 与第二相的体积分数及第二相的尺寸有如下关系^[85]:

$$(a) \quad G_f = 0.3 \frac{d}{V_f} \text{ (第二相无规弥散)}$$

$$(b) \quad G_f^2 = 0.6 \frac{d^2}{V_f} \text{ (第二相完全在晶面上)}$$

$$(c) \quad G_f = 1.05 \frac{d}{V_f} \text{ (第二相无规弥散及位于三叉晶界)}$$

$$(d) \quad G_f^3 = 1.86 \frac{d^3}{V_f} \text{ (第二相完全在三叉晶界上)}$$

以上各式表明, 当第二相的尺寸减小而体积分数增大时, 极限晶粒尺寸将减小, 即第二相的影响将加强。因此利用第二相来控制晶粒增长, 使晶粒增长稳定在某一范围。对于 MO-SDC 体系, NiO 晶粒的生长受第二相的影响, 而形成多孔的材料, 对这种结构有利于阳极三相界面的扩展, 提高了对燃料气的催化能力, 从而提高了电池的性能。特别提出, 对于燃料电池各个部件, 添加第二相的烧结都具有重要意义, 对于电解质来说, 第二相可以促使电解质材料在体积收缩的同时, 在晶界附近形成较多的缺陷, 这对于 O^{2-} 的迁移具有速率控制因素。

控制正常的晶粒生长时烧结理想的多晶材料所要求的, 但是控制不当会出现异常的晶粒生长, 即二次再结晶, 其特征为少数较大的晶粒突然迅速增长而成为特大的晶粒, 其尺寸远远高于平均尺寸。对于正常的晶粒生长, 其生长的动力学为 $G^n - G_0^n = Ct$ ($n \geq 2$); 而二次再结晶发生时, 少数大颗粒的生长随时间而发生线性变化, 即 $G - G_0 = Ct$, 这意味着一旦二次再结晶发生, 大晶粒能迅速消耗在周围原来正常生长着的晶粒。导致二次再结晶的主要因素有如下几个方面:

- (1) 原始粉料的尺寸分布太广
- (2) 素坯在烧结时发生不均匀的致密化
- (3) 在原始粉料中掺入了不适当的外加剂或者烧结时气氛不适当
- (4) 第二相与晶界的分离
- (5) 晶界的本征性质
- (6) 过高的烧结温度

3.1.3 本实验烧结工艺选择的依据

要使得电池坯体顺利烧结,首先保证电池各部件的原始粉料的尺寸分布应该窄而匀,应该避免粉料中的团聚,由于阳极材料的氧化物是用凝胶燃烧法制备的,粒度已经很低,很容易满足这一要求;再次在混磨和成型工艺应该保持各部分的密度和成分均匀;最后一点,为了避免二次结晶的发生,要严格控制烧结温度和恒温时间,具体的温度由实验确定,根据经验恒温时间为 0.5h。

3.2 CeO₂ 阳极材料

CeO₂是电子质子混合型导体,为了调整了材料的热相容性,在电解质中添加了少量的SDC。SDC作为氧离子导体,添加到阳极材料中的作用有三方面:1、改善阳极与电解质的兼容性,减小O²⁻从电解质传递到阳极侧的界面阻力;2、为燃料的催化氧化提供O²⁻;3、扩大阳极反应区,使电化学反应区不仅局限于电极、电解质和气体之间的三相界面(TPB, Triple Phase Boundary)。为了减小热膨胀系数对烧结温度的影响,选用CeO₂做阳极材料压制电池片,于650℃,700℃,750℃,以及800℃下烧结,然后放电测试其性能见图3-2。

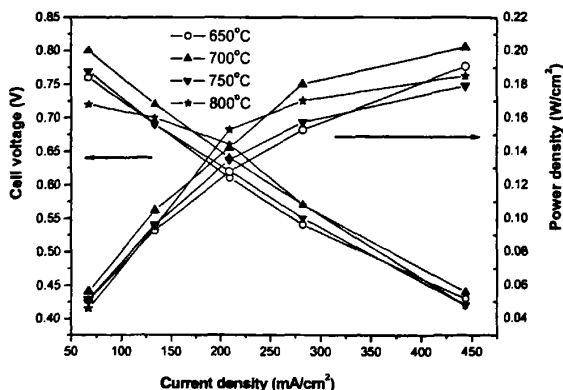


图 3-2 CeO₂ 做阳极在不同烧结温度下的电池性能

Fig3-2 Performances of single cells sintered at different temperature with CeO₂ anode

由图 3-2 可以看出,随着外接电阻的减小,电流逐渐增大,电压减小,放电的功率密度逐渐增大。在 700℃ 烧结时,电池获得较高的功率密度,最高达到 0.20W/cm²。电池片形状完好,没有出现任何变形。CeO₂ 作为阳极时,电池素坯的烧结温度选择为 700℃。

3.3 MO-SDC 阳极材料

要使 SDC 阳极材料获得更高的功率密度,考虑在 SDC 基材料进行掺杂。掺杂的 MO-SDC 材料具有更高的离子迁移率、适合 O²⁻ 离子向阳极的传导;另一方面,由于 Ni 的催化作用,加速了燃料的活化速度,从而增加材料的电性能。压制电池片在 680℃, 700℃, 720℃ 以及 750℃ 温度下,在马夫炉中烧结 0.5h,考察电池的功率密度于图 3-3。

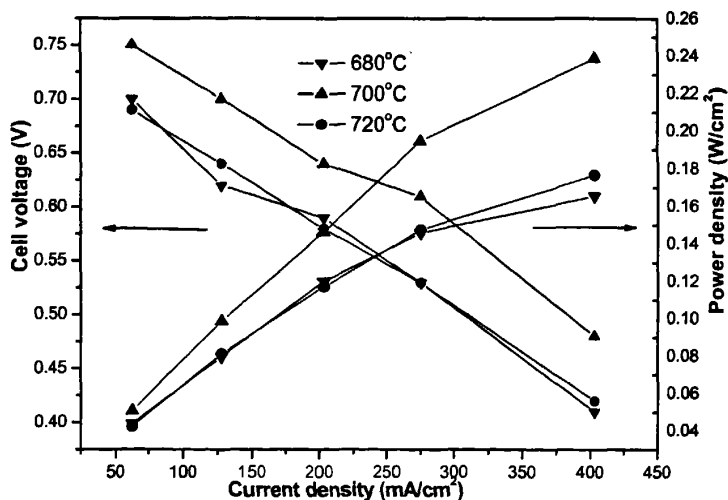


图 3-3 MO-SDC 做阳极在不同烧结温度下的电池性能

Fig 3-3 Performances of single cells sintered at different temperature with MO-SDC as anodes

当烧结温度高于 750℃ 的时候,电池片就会变形,阳极侧四周向中心凹陷,烧结温度越高,凹陷越明显,此时电池片无法进行测试。如图 3-3,随着电流密度的增大,负载电压减小,功率密度增大,在 700℃ 下烧结的电池片比在其他温度烧结的具有更好的功率密度,最高可以达到 0.238 W/cm², 优于单纯的 CeO₂

作阳极时的电性能, 和预期的分析完全符合, 因此选择 700°C 作为这种阳极材料压制的电池片的烧结温度, 其稳定性较差, 达到最大功率密度后 2min 内下降。

3.4 集阳极材料

阳极集电极材料是瑞典皇家理工学院提供的材料, 在前面的制备电池的过程中, 都通过添加阳极集电极来调整阳极和外电路的连接。现用它来代替阳极材料, 压制电池片, 在不同温度下后, 考察其电性能见图 3-4。

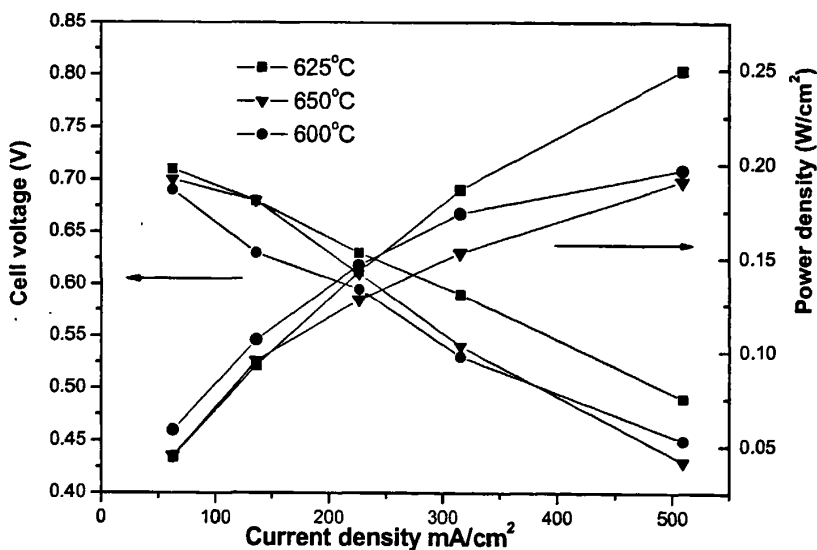


图 3-4 集阳极材料做阳极时在不同烧结温度下的电池性能
Fig 3-4 Performances of single cells sintered at different temperature with MO-SDC as anodes

集阳极材料表现了和 MO-SDC 材料的相当的电性能, 随着电流密度的增大, 负载电压减小, 功率密度增大, 功率密度最高可以达到 0.253 W/cm², 且持久性较好, 比 MO-SDC 材料在稳定性方面有很大的提高, 所以添加这种材料在燃料气体和阳极材料之间是合适的。

3.5 电池烧结工艺总结

在本实验中，燃料电池各部件材料均达到了微米级，且尺寸差别不大，对烧结影响可以忽略。对于存在变形的 MO-SDC 阳极材料，在 750℃ 以上烧结，会使传质原子的扩散系数过大，而引起晶界的快速运动，从而容易诱发二次再结晶而导致电池边缘部分生长速率过快而导致电池片出现较明显的变形。因此通过调整烧结的工艺，使晶粒顺利生长。实验确定最佳的烧结温度为 700℃，既可以获得较高的负载功率密度，又可以保证正常烧结。CeO₂ 以及集阳极材料在实验温度下烧结良好，均可以得到一定强度致密的烧结体。由负载功率密度的比较可知，CeO₂ 以及集阳极的烧结温度可以都选在 700℃。

第四章 添加气相生长碳纤维的 MO-SDC 阳极材料

在烧结温度确定的条件下, MO-SDC 阳极材料组装的电池功率密度可以达到 $0.253\text{W}/\text{cm}^2$, 为了进一步提高混合氧化物材料的性能, 考虑添加气相生长碳纤维(VGCF)材料来调整工作温度 (560°C) 下的材料性能。VGCF 在提高电导率、热相容性、调整元素价态、增加三相反应界面方面都有重要作用。VGCF 碳纤维是一种丝状结构的材料, 经过球磨后可以很均匀的分布在 MO-SDC 中。本实验通过选择 VGCF 的添加量以及制备 MO-SDC 凝胶的烧结温度来进一步优化 MO-SDC 阳极材料的性能, 然后再用甲醇进料考察其对碳氢燃料的性能。

4.1 气相生长碳纤维的添加量

4.1.1 气相生长碳纤维的物理化学性质

碳纤维是有机纤维或沥青基材料经炭化和石墨化处理后形成的含碳量在 85% 以上的炭素纤维。在碳纤维的研究与生产上, 日本和美国一直走在世界的前列。气相生长是一种新型的碳纤维制备方法, 它是使气态烃或 CO 等在附着于基质之上的过渡金属颗粒(如铁、钴、镍)催化剂上, 高温下发生裂解或歧化反应, 碳沉积生长成碳纤维^[87]。气相生长碳纤维是一种短碳纤维, 目前尚未见到大规模的工业生产与商业应用。但从制造成本与综合性能上, 与其它生产碳纤维的方法相比具有极大的优越性。通过对气相炭碳纤维增强材料力学性能的研究, 发现可使复合材料力学性能显著提高, 因此它的研究一直受到各国的重视。近年来对气相生长碳纤维的研究主要集中于纤维结构、催化及反应条件影响、高效生产设备和表面改性及应用等方面。

本文所用的纤维为日本昭和公司生产的气相生长碳纤维, 微观尺寸可以达到微米级, 具有良好的导电性和热稳定性。其 SEM 形貌如图 4-1。

4.1.2 气相生长碳纤维的添加量对 MO-SDC 性能的影响

VGCF 与 MO-SDC 凝胶烧结后的灰烬按质量分数 0.75wt%, 1.0 wt%, 1.25 wt%, 1.5 wt%, 1.75 wt% 混合, 然后在转速 220r/min 球磨 5h 后得到的粉体即 VGCF-MO-SDC, 获得材料的粒度如图 4-3。VGCF-MO-SDC 作为阳极材料轧制

电池片，制得的电池片在然后在 N_2 气氛保护下，在管式炉中 $700^\circ C$ 处理 1h 后自然冷却至室温，即可在燃料电池测试仪中测试其电性能。VGCF 的含量对这种阳极材料的微观结构和电性能影响显著，图 4-2 显示了不同 VGCF 含量的阳极材料制备电池片的性能。

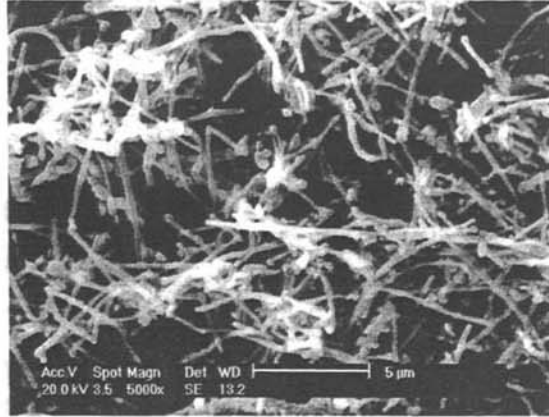


图 4.1 VGCF 的微观形貌
Fig 4.1 Morphology of VGCF

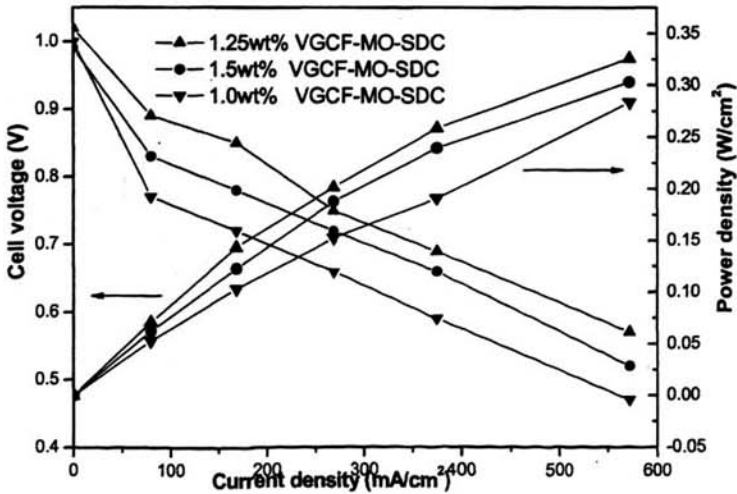


图 4-2 不同 VGCF 含量的阳极材料制备电池片的性能
Fig 4-2 Performances of VGCF-MO-SDC anode materials with different VGCF contents

0.75 wt%和 1.75 wt%这个百分数的阳极材料制备的电池的最高功率密度分

别为 0.257 W/cm^2 , 0.278 W/cm^2 。由图 4-3 可以看出, 随着外接负载电阻的减小, 电流密度增大, 外电压下降, 输出功率密度在增大。1.25wt% VGCF-MO-SDC 阳极材料制备的电池具有更加优越的性能, 最高的功率密度可以达到 0.325 W/cm^2 , 而且在中等电流密度 (300 mA/cm^2 左右) 下性能也很稳定, 保持比其他材料的优势, 于是可以选定添加 1.25wt%VGCF 的 MO-SDC 材料。图 4.3 为不同 VGCF 含量的 VGCF-MO-SDC 阳极材料的微观形貌。

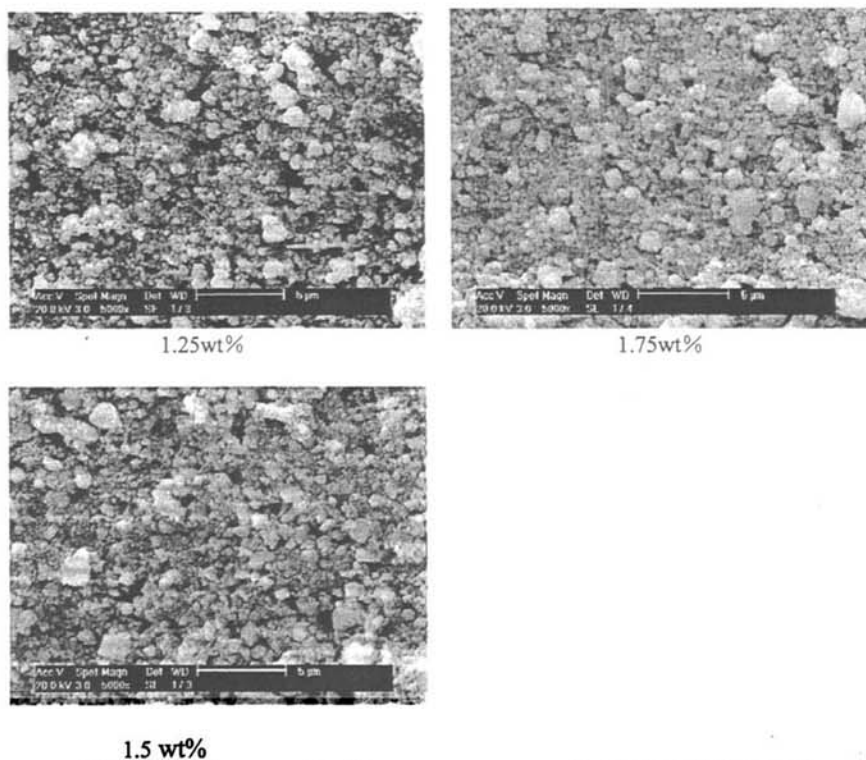


图 4-3 不同 VGCF 含量的 VGCF-MO-SDC 阳极材料的微观形貌
Fig 4-3 Morphologies of VGCF-MO-SDC materials with different VGCF contents

由图 4-3 可以看出, 添加适量的 VGCF 有助于材料间的连接作用, 材料粒度基本满足烧结要求, 没有出现团聚; 避免二次再结晶的不正常烧结。粒度当添加 1.25 wt% 的 VGCF 时, 材料粒度分布较好, 而且在 $5 \mu\text{m}$ 的倍率下, 可以更加明显地看到 VGCF 的分散情况。

4.2 MO-SDC 凝胶烧结温度的选择

当 MO-SDC 凝胶制备完成, 在干燥箱里干燥 2h, 然后在马夫炉里焙烧得到

MO-SDC 粉体。随着焙烧温度的差异，依此粉体制备的 VGCF-MO-SDC 性能有明显的不同。本实验考察 3 个焙烧温度，500℃，550℃以及 600℃，制备的粉末添加 1.25 wt% 的 VGCF 得到 1.25 wt% VGCF-MO-SDC 阳极材料，各个材料制得的电池片的性能如图 4.4 所示，材料的 XRD 测试如图 4.5。

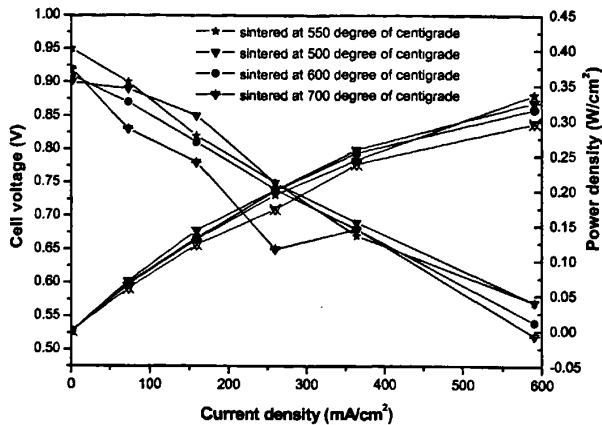


图 4-4 不同 MO-SDC 凝胶焙烧温度，1.25wt%VGCF-MO-SD 材料的电池性能
Fig4-4 Performances of single cells using VGCF-MO-SDC as anodes with basic materials calcined at different temperature

如图所示，MO-SDC 干凝胶在不同的温度下焙烧，获得的粉体材料的性能有比较大的差异，由此可见焙烧温度对阳极材料的性能有很大的影响。随着负载电阻的减小，外电路的电流密度逐渐增大，功率密度也逐渐增大，最高的在 550℃焙烧后获得的电池片的功率密度可以达到 $0.337\text{W}/\text{cm}^2$ ，较在 500℃焙烧温度下的 $0.326\text{W}/\text{cm}^2$ 提高了 $0.011\text{W}/\text{cm}^2$ ，在后期的实验中选定 MO-SDC 干凝胶的焙烧温度在 550℃。

如图 4-5 所示， $2\theta=75$ 处（图中箭头所示）代表 SDC 的衍射峰，SDC 的峰高越强，说明晶体中 SDC 越多，焙烧的效果越好。由图以及衍射峰数据看出 $a > b > c > d$ ，说明在 550℃焙烧可以使凝胶较好的转化成 MO-SDC 粉末。

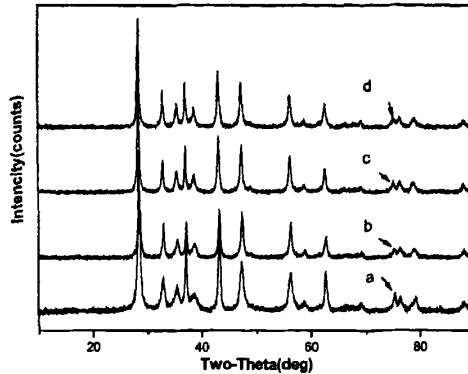


图 4-5 不同 MO-SDC 凝胶焙烧温度时 VGCF-MO-SDC 材料的 XRD 测试曲线
Fig4-5 X-Ray patterns of calcined 1.25wt%VGCF-MO-SDC anode material at different calcined temperature of MO-SDC dry gel; 550°C(a),500°C(b),600°C(c),700°C(d)

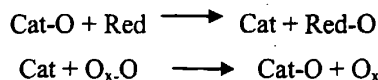
4.3 甲醇作燃料时电池的性能

SOFC 的优势之一便是可以使用碳氢化合物作燃料，在其工作温度范围内（400°C 以上），催化剂不存在 CO 中毒的问题。目前，在使用碳氢燃料的过程中，炭沉积问题还未得到解决，这在一定程度上阻碍了 SOFC 的商业化应用。金属氧化物如 CuO 等对碳氢燃料具备催化氧化作用而对 C-C 键的形成没有催化作用，因此这种催化剂是一种很有潜力的 SOFC 阳极材料。

4.3.1 碳氢化合物在 SOFC 阳极侧的反应机理

碳氢化合物（包括甲醇等液体燃料）在 SOFC 阳极催化剂侧的反应主要有三种形式，即：水蒸汽重整、热解、直接电化学氧化等^[78]。

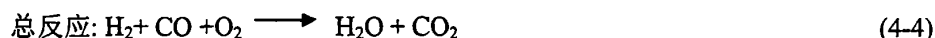
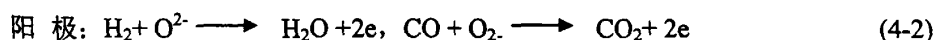
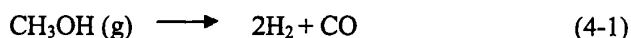
对于烃类，金属氧化物上发生的催化氧化反应可以用如下的氧化还原（Redox）机理描述：



即氧化物催化剂表面（Cat-O）被还原剂（Red）还原，然后被氧化剂（O_xO）重新氧化为初始态，两步反应的结果是氧元素从一种物质转移到另一种物质。催化剂上参与反应的氧，可能是催化剂表面吸附的氧，也可能是晶格中的氧被提取出来而在氧化物中形成空穴。氧化物的稳定性和活性氧的类型将决定氧化反应的选择。

择性。晶格氧参与的Redox反应将导致烃类的部分氧化（亲核反应），表面活性氧参与的反应导致烃类的完全氧化（亲电子反应）。

中低温固体氧化物燃料电池中，400~700℃的操作温度使烃类的C-H键热分解而生成CO和H₂；比如甲醇作燃料时，分解反应式如（4-1）所示，生成的CO、H₂（其中包含67vol%的H₂）可以直接用作于SOFC，阳极、阴极侧的电化学反应分别如（4-2）、（4-3）式所示。这种直接甲醇SOFC，不必经过外部重整反应，因此可以降低整个系统的成本。



过渡金属氧化物CuO、NiO和CoO作为阳极催化剂的组成部分，其催化机理可能为上述的Redox机理。CO、H₂等还原性气体首先被氧化物化学吸附并活化，然后与表面或晶格中氧反应，氧化物中会形成一些氧缺陷，从阴极侧传递过来的O²⁻离子重新被吸附到氧化物上，整个反应便可以进行下去。

4.3.2 甲醇作燃料时电池的性能

实验中，空气和甲醇/3vol%H₂O分别作为氧化剂和燃料，对经过优化的MO-SDC材料1.25%VGCF-MO-SDC的性能进行测试。其中甲醇是经过石英预热器通入阳极侧的，为了对比，对MO-SDC，AC-MO-SDC(AC=活性炭，activated carbon)等阳极材料的性能也进行了测试，结果如图4-6。

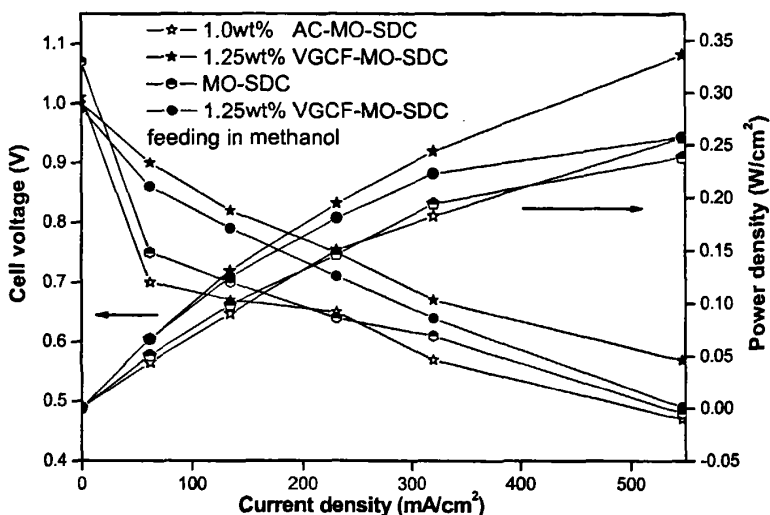
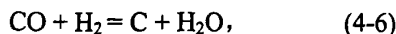
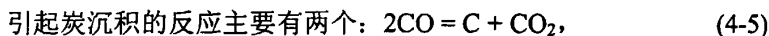


图 4-6 甲醇做燃料时电池的功率输出性能

Fig-4-6 I-V characteristics for fuel cells directly inputting methanol as fuels

由图可以看出甲醇做燃料时电池的性能较氢气作燃料时为低，各种阳极材料的性能均下降。对于考察的1.25VGCF-MO-SDC材料，甲醇进料时电池的功率密度为 0.258 W/cm^2 ，而氢气做燃料时的功率密度可以达到 0.337 W/cm^2 ，下降了很多，同时在阳极侧收集到了炭，同时电池的稳定性不是很好。

甲醇经过 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 预热气化后通到阳极侧，可以避免因温度变化较大而导致电池阳极层开裂。实验所用的电池的夹具为合金钢材料，通甲醇测试一段时间后，在夹具的管中可以发现有炭灰形成，而在电池片的阳极上仅有很少的炭附着。



在甲醇中添加适量的水可以有效地减少甚至避免炭在夹具及阳极上生成，因为水能促进CO转化为 CO_2 ，即可以发生水气转化反应： $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。

第五章 直接碳燃料电池 DCFC 的探索

直接碳燃料电池在扩大能源来源范围、提高燃料电池的效率、减少尾气的排放污染等方面比传统的电池有明显的优势。它以传统的 MCFC 的熔融碳酸盐电解质为基础，阴极采用锂化的氧化镍 $\text{NiO-Li}_2\text{O}$ ，阳极用直接碳材料。实验采用 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-LiAlO}_2$ 作电解质，共压法制备单电池，这种方法简单，便于操作制备，成型速度快。制备的电池片不宜在高温下预烧，只是在 100°C 左右热处理 10min，让生坯初步收缩，减少坯体的气孔率，适当的增加强度。运用燃料电池测试仪进行性能测试。

5.1 DCFC 电解质材料选择

本实验采用 SOFC 的测试装置进行性能测试，由于阳极是 C 材料，所以阳极侧不需要进气。阴极进入的气体是空气和 CO_2 ，比例为 4:1(体积比)，为了防止 O^2 先反应掉了一部分的碳，当温度到达 200°C 时先通入 CO_2 ，等到 500°C 时再通氧气。气体先用流量计配比好，再通入。本实验用的碳材料是粉碎的针状焦，电解质 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 的比例为 62:38 (mol 比，此时他们的共熔点为 488°C)，把配比好的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 的混合物记作 M，以 M: Al_2O_3 为 80:20,70:30,60:40,50:50 (质量比)压片。制备单电池，阴极：电解质：阳极质量比为 1:2:1。通过测试电池性能考察 Al_2O_3 的用量，性能结果如图 5-1。

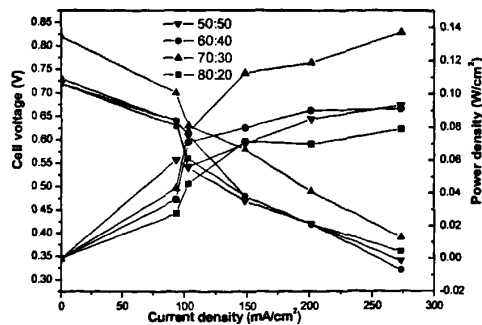


图 5-1 不同 M: Al_2O_3 质量比的 DCFC 电池性能
Fig 5-1 Performances of DCFC with different M (Al_2O_3) ratio(wt %)

由图 5-1, 随着负载电阻的减小, 外电路的电流密度逐渐增大, 功率密度也逐渐增大, 最高电流密度可以达到 $351.56\text{mA}/\text{cm}^2$, 功率密度为 $0.137\text{W}/\text{cm}^2$, 但是经过几分钟后就持续下降, 电池的稳定性不是很好。由于 Al_2O_3 的熔点较高, 强度大, 因此 650°C 的高温下, 它在电解质中起到支撑熔融的 Li_2CO_3 , K_2CO_3 的作用, 这要求 Al_2O_3 具有较大的比表面积, 较好的空结构, 便于 O^{2-} 的传导, 考虑到电池的欧姆极化, 为了减小内阻, Al_2O_3 的用量不宜过多, 因此在占电解质质量 30% 为最佳。

文献表明^[89], LiAlO_2 具有很强的抗腐蚀的能力, 优异的化学惰性, 因此常被普遍选择作为电解质极板的基本陶瓷材料。实验考虑采用 LiAlO_2 代替 Al_2O_3 , 在相同实验条件下测试电池的性能, 比较的结果如图 5-2。

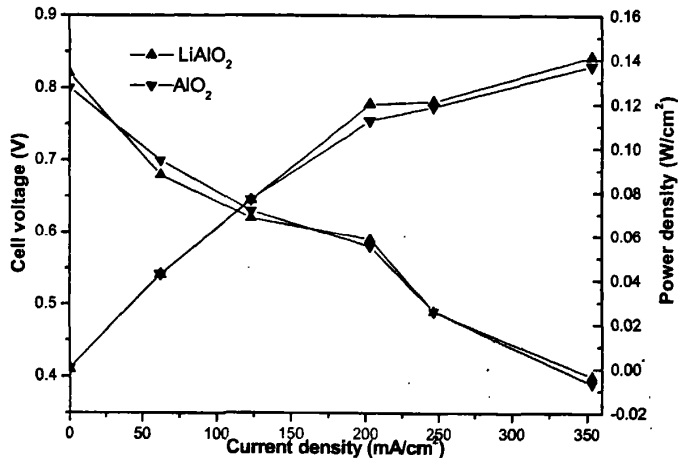


图 5-2 用 LiAlO_2 取代 Al_2O_3 后电池的 DCFC 性能
Fig 5-2 DCFC performance comparisons of LiAlO_2 cermets with Al_2O_3 support as electrolytes

由图 5-2 看出, 取代后电池性能得到微小的提升, 随着负载电阻的减小, 外电路的电流密度逐渐增大, 功率密度也逐渐增大, 最高的电流密度为 $353.125\text{mA}/\text{cm}^2$, 功率密度达到 $0.141\text{W}/\text{cm}^2$ 。因此电解质材料可以确定为 $\text{M-30wt}\%\text{LiAlO}_2$, 其中 $\text{M}=\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 。

5.2 测试装置改进构想

在实验结束后, 清理电池夹具是发现有许多遗留物质, 用盐酸可以清洗掉,

推测可能是高温下溢出的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ，长时间的测试后遗留物沉积越来越明显。高温下电解质成熔融态，会对材料形成腐蚀，目前的测试装置如图 5-3。由于测试时电池是与成 90° ，因此在重力作用下熔融的电解质成不均匀的分布。因此可以考虑把装置做成水平或者与水平成一定角度的，即使以后做成电池组，更换碳源也很方便，目前已经有接近工业化的装置。

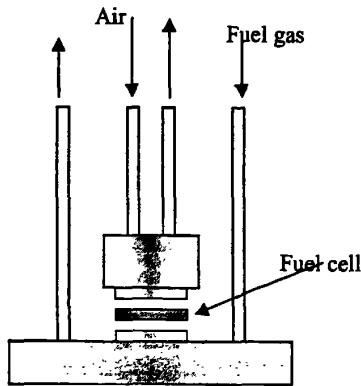


图 5-3 燃料电池测试仪夹具示意图
Fig.5-3 Schematic for testing device of fuel cells

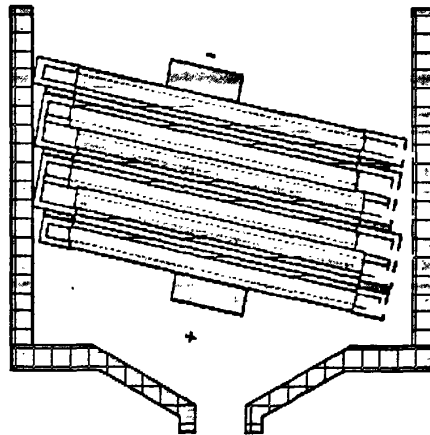


图 5-4 LLNL 设计的接近工业级别的装置^[89]
Fig 5-4 DCFC device designed by LLNL approach to industry scale

由图 5-4 可以看出，他们的设计也是倾向于与水平成一角度。

5.3 今后研究的方向

1 降低成本，这是与传统电池竞争的最关键因素。

- 2 避免阳极生成 CO，提高 C 的转化率。
- 3 测试装置重新设计，对电解质材料的腐蚀进行研究，主要研究熔融碳酸盐在高温下的腐蚀性能，改进密封技术，解决因电解质的蒸发造成的电解质损失。
- 4 保证 C 原料含有较少的污染物，主要是硫。
- 5 考虑到实验室的碳材料制备的优势，用多种碳源燃料，运用不同制备碳的方法，制备不同规格的，可能会对电池的性能产生一定影响。运用纳米技术来选择获得纳米级的碳燃料，从而提高电池的性能，这个将是优先考虑的。

第六章 结论

论文围绕中低温条件SOFC的新型阳极材料以及直接碳燃料电池开展了相关的研究工作,采用溶胶凝胶法制备过渡金属氧化物材料,通过X射线衍射技术(XRD)分析材料的晶相以及电子扫描显微镜(SEM)观察材料的形貌,选择适宜的初始材料制备工艺以及后续煅烧、烧结温度,得到的阳极材料装配成为单电池测试电性能。

1、通过烧结理论分析,设计实验考察了烧结温度对电池素坯性能以及形貌的影响。选用 CeO_2 , CuO 、 NiO 、 $\text{CoO-Sm}_2\text{CeO}_3(\text{MO-SDC})$,以及集阳极材料作阳极制备电池片,经烧结后测试单电池的性能以及形貌来考察烧结工艺条件。 CeO_2 集阳极材料电池素坯在 700°C 下烧结0.5h后电池性能最好;MO-SDC材料在 700°C 烧结0.5h电池性能最好,但是发现当其在超过 750°C 烧结时,电池片会发生变形,原因归结为素坯晶粒在烧结过程中发生了二次再结晶,导致晶粒过度生长。

2、在MO-SDC材料中添加具备良好电子导电性和高温抗氧化性能的气相生长碳纤维(VGCF)来改善其导电性能达到了良好效果,实验发现添加1.25wt% VGCF的MO-SDC阳极材料,使用 H_2 作燃料时取得了 $0.326/\text{cm}^2$ 。

3、考察MO-SDC干凝胶的焙烧温度对电池性能的影响,实验表明在 550°C 焙烧时氢气进料时获得 $0.337 \text{ W}/\text{cm}^2$ 的功率密度,继续对优化的阳极材料考察用甲醇作燃料,获得 $0.258 \text{ W}/\text{cm}^2$ 的功率密度。

4、初步建立直接碳燃料电池的实验装置,以针状焦为阳极,对电解质进行了选择,实验发现30wt% $\text{LiAlO}_2-(\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3)$ 是实验条件下最适宜的电解质材料。

参考文献

- [1] 贺连星, 温廷珺, 流延法制备陶瓷材料电解质膜的研究进展, 材料科学与工程, 1997 15(3): 15-18
- [2] 江义, 高温固体氧化物燃料电池(SOFC)进展, 化学进展, 1997, 9 (4): 387-396
- [3] 衣宝廉, 燃料电池, 中国科学基金, 1994, 3: 186-189
- [4] 彭苏萍 韩敏芳 杨翠柏, 等, 固体氧化物燃料电池, 物理, 2004, 33 (2) : 90-94
- [5] 衣宝廉, 燃料电池—原理·技术·应用, 北京: 化学工业出版社, 2003, 1-4
- [6] Srinivasan S., Fuel cell for extraterrestrial and terrestrial applications, J. Electrochemical Soc., 1989,136(2): 41-48
- [7] Martin A., Fuel cell technology for various vehicle applications, Fuel Cell World. Proceedings, 2002, 232-255
- [8] Bos P.B. Commercializing fuel cells: managing risks, J. Power Sources, 1996, 61(1-2):21-31
- [9] Kordesch K., Gsellmann J., Cifrain M., et al. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles, J. Power Sources, 1999,80 (1-2):190-197
- [10] Whitaker R. Investment in volume building: the 'virtuous cycle' in PAFC, J. Power Sources, 1998, 71(1-2):71-74
- [11] Yasue H., Kato H., Takasu K., Development of a 1000 kW-class MCFC pilot plant in Japan, J. Power Sources, 1998, 71(1-2):89-94
- [12] Kawatsu S. Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles, J. Power Sources, 1998, 71(1-2):150-55
- [13] 于兴文, 黄学杰, 陈立泉, 固体氧化物燃料电池研究进展, 电池, 2002, 32(2): 110-112
- [14] 乔金硕, 孙克宁, 张乃庆等, 固体氧化物燃料电池燃料重整技术研究进展, 化工进展, 2004, 23 (11) : 1184-1194
- [15] M. Steinberg, J. F. Cooper, N. Cherepy, High Efficiency Direct Carbon and Hydrogen Fuel Cells for Fossil Fuel Power Generation, American Institute of Chemical Engineers 2002 Spring Meeting, New Orleans, LA., March 10-14, 2002
- [16] Minh N.Q., Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(3): 563-588
- [17] 姚思童, 司秀丽, 杨军等, 燃料电池的工作原理及其发展现状, 沈阳工业大学学报, 1998,20(1): 42-44

- [18] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾, 化学电源, 天津: 天津大学出版社, 1992: 336-339
- [19] Tietz F., Buchkremer H.-P., Haanappel V.A.C., et al. Improved SOFC cathodes and cathode contact layers [J], Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2004, 25(3): 269-274
- [20] Schmid B., Jerdal L.O., Tunold R., Iron containing lanthanum-strontium-manganese as cathode material in SOFC, Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings, 1996, 1(1): 443-452
- [21] Waller D., Lane J.A., Kilner J.A., et al. Novel perovskite cathode materials for low temperature SOFCs, Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings, 1996, 2(2): 737-750
- [22] Stochniol, G. Gupta, A.; Naoumidis, A.; et al. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ as cathode material for SOFC, Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 1997, 888-896
- [23] Rajiv Doshi, Richards Von L, Carter. J. D et al. Development of solid oxide fuel cells that operate at 500°C, J. Electrochem Soc, 2000, 147(5), 173-179
- [24] 江金国, 陈文, 徐庆等, 中低温固体氧化物燃料电池陶瓷阴极材料, 陶瓷学报, 2002, 23(3), 198-200
- [25] 李嵩, 季世军, 孙俊才, LaGaO_3 基固体电解质研究进展, 电池, 2005, 35(4), 324-325
- [26] Seike S., Suwahara H., Noguchi T., et al. Characterizations of samaria doped ceria electrolyte for SOFC prepared with fine powder, Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 1997, 1096-1104
- [27] Honegger K., Krumeich J., Diethelm R., Performance of anode supported bilayer YSZ/CYO electrolyte SOFC, Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings, 2000, 1(1): 29-36
- [28] Petric A., Huang P., Skowron A., Characterization of the conductivity and structure of lanthanide gallate perovskites, Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings, 1996, 2(2): 751-760
- [29] Zhang N.Q., Wu N.N.; Sun K.N., et al. Preparation of LaGaO_3 based electrolyte for intermediate temperature SOFC, Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(7): 416-418
- [30] Gross O.J., Thorpe S.J., Gupta S.D., Synthesis of a bismuth oxide-based powder via an ion complexing method for solid oxide electrolytes, Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 1993, 112-118
- [31] Fruth V., Popa M., Berger D., et al. Antimony doped Bi_2O_3 thin films, Key Engineering Materials, 2004, 264-268(2): 1245-1248
- [32] Hassan D., Janes S., Clasen R., Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte materials for SOFCs, Preparation, mechanical and thermal properties of sintered bodies, Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(2): 221-228

- [33] Scholten M.J., Schoonman J., Van Miltenburg J.C., et al. Synthesis of SrCeO_3 , BaCeO_3 , SrZrO_3 and BaCrO_3 and their reaction with CO_2 , Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 1993, 146-155
- [34] Schober T., Krug F., Schilling W., Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs, Solid State Ionics, 1997, 97(1-4): 369-373
- [35] Zhu B., Liu X.R., Sun M.T., et al. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate solid oxide fuel cells, Solid State Sciences, 2003, 5(8): 1127-1134
- [36] Zhu B., Liu X.R., Zhu Z.G., Innovative Composite Electrolytes for low Temperature SOFC Applications, Processing of the 5th European SOFC Forum, Lucerne: 2002, 616-623
- [37] Zhu B., Liu X.R., Zhou P., et al. Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells, Electrochem. Commun., 2001,3(10): 566-571
- [38] Fu Q.X., Zhang W., Peng R.R., et al, Doped ceria-chloride composite electrolyte for intermediate temperature ceramic membrane fuel cells, Mater. Lett., 2002, 53(3): 186-192.
- [39] Zhu B., Fu Q.X., Xia C.R., et al. Novel Advance Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria-Halide Salt Composite Electrolytes, Proc. of the 13th world Hydrogen Conference, Beijing: 2000, 766-776
- [40] Liu X.R., Zhu B., Zhu Z.G., et al. Development of low temperature and sulfur tolerant solid oxide fuel cells using Li_2SO_4 -ceria composite electrolytes, Extended Abstracts Of the 14th International conference on Solid State Ionics, Monterey: 2003, 56-63
- [41] Hu J.D., Tosto S., Guo Z.X., et al. Dual-phase electrolytes for advanced fuel cells, J. Power Sources 2005, in press.
- [42] Haile S.M., Fuel cell materials and components, Acta. Materialia, 2003, 51 (19): 5981-6000
- [43] 王常珍, 固体电解质和化学传感器, 北京: 冶金工业出版社, 2000, 162-163
- [44] Matsuzaki Y., Yasuda I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, Solid State Ionics, 2000, 261-269
- [45] Steele B. C. H., Kelly I., Middleton H. and Rudkin R., Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors, Solid State Ionics, 1988, 1547-1552
- [46] Park S., Gorte R.J., and Vohs J.M., Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, Applied Catalysis, 2000, 1-2, 55-61
- [47] Gorte R. J., Kim H. and Vohs J. M., Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon, 2003, 216(1-2): 477-486
- [48] An S., Lu C., Worrell W.L., Gorte R.J. and Vohs J.M., Characterization of

- Cu-CeO₂ direct hydrocarbon anodes in a solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 135-138
- [49] Kiratzis N., Holtappels P., Hatchwell C.E., Mogensen M., Irvine J.T.S. Advanced anodes for high-temperature fuel cells, *Fuel Cells* 2001, 1, 211-218.
- [50] Wang S., Kato T., Nagata S., Honda T., Kaneko T., Iwashita N., Dokiya M. J, Ni/Ceria Cermet as Anode of Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, High Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Electrochem Soc 2002, 149, A927-933.
- [51] Rosch B., Tu H.Y., Stormer A.O., Muller A.C., Stimming U., Proceeding of SOFC's VIII, S.C. Singhal and M. Dokiya Eds, Paris, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington NJ, USA, 2003-07, 2003, pp. 737-743
- [52] Kim H.; Lu, C., Worrell W.L., Vohs J.M., Gorte R.J., Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells, *J Electrochem Soc* 2002, 149, A247-50.
- [53] Tao S.W., Irvine J., Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cells, *The Chemical Record*, 2004, 4(2): 83-95
- [54] Huang X.J., Weppner W., Characteristics of transition metal oxide doping of YSZ: structure and electrical properties, *J Chem Soc Faraday Trans* 1996, 92, 2173-2177
- [55] Cao W., Tan O.K., Zhu W., Jiang B.J, Mechanical Alloying and Thermal Decomposition of (ZrO₂)_{0.8}(Fe₂O₃)_{0.2} Powder for Gas Sensing Applications, *Solid State Chem* 2000, 155, 320-325
- [56] Naik I.K., Tien T.Y., A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode material, *J Electrochem Soc* 1979, 126, 562-569
- [57] Yahiro H., Eguchi K., Arai H., Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics* 1989, 36, 71-75
- [58] Murray E.P., Tsai T., Barnett S.A., Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterization, *Nature* 1999, 400, 649-651
- [59] Reich C.M., Kaiser A., Irvine J.T.S., Niobia based rutile materials as SOFC anodes, *Fuel Cells*, 2001, 1, 249-255
- [60] Slater P.R., Irvine J.T.S., Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterization, *Solid State Ionics* 1999, 120, 125-134
- [61] Holtappels P., Bradley J., Irvine J.T.S., Kaiser A., Mogensen M., Electrochemical Characterization of Ceramic SOFC Anodes, *J Electrochem Soc* 2001, 148, 74-81
- [62] Kramer S., Spears M., Tuller H.L., Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants, *Solid State Ionics*, 1994, 72, 59-66
- [63] Porat O., Spears M.A., Heremans C., Kosacki I., Tuller H.L., Modelling and

- characterization of mixed ionic-electronic conduction in $Gd_2(Ti_{1-x}Mn_x)_2O_{7+y}$,
Solid State Ionics 1996, 86-88, 285-288
- [64] Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao G.V.S., Oxide pyrochlores, Prog Solid State Chem, 1983, 15, 55-143
- [65] Ishihara T., Matsuda H., Takita Y., Oxidative reforming of methane using solid oxide fuel cell with $LaGaO_3$ -based electrolyte, Solid state Ionics, 1995, 79, 147-151
- [66] Primdahl S., Hansen J.R., Grahl-Madsen L., Larsen P.H., A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, J Electrochem Soc, 2001, 148, 74-81
- [67] Hui S.Q., Petric A., Advanced anodes for high-temperature fuel cells, J Electrochem Soc, 2002, 149, J1-J10
- [68] Hui S.Q., Petric A., Conductivity and stability of $SrVO_3$ and mixed perovskites at low oxygen partial pressures, Solid State Ionics, 2001, 143, 275-281
- [69] Minh N.Q., Decreased operating temperature of solid oxide fuel cells (SOFCs) by the application of $LaGaO_3$ -based oxide as electrolyte, J Am Ceram Soc, 1993, 76, 563-569
- [70] Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya, M., Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials, Solid State Ionics, 1992, 52, 43-51
- [71] Sfeir J., Herle, J.V., Vasquez R., Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cell, Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 2002, pp 570-581 (European SOFC Forum, Switzerland)
- [72] Liu, J., Madsen B.D., Ji Z.Q., Barnett S.A., Recent advances in materials for fuel cells, Electrochem. & Solid State Lett, 2002, 5, A122-130
- [73] Flot D.M., Irvine J.T.S., Synthesis, electrical properties and thermal analysis of transition metal-doped Mg_2TiO_4 spinels, Solid State Ionics, 2000, 135, 513-520
- [74] Tomita N., Namikawa T., Yamazaki Y., A flexible alloy-wire interconnection for planar SOFC cathode, Denki Kagaku, 1994, 62(7): 638-639
- [75] Bredeesen R., Kofstad P., Oxidation of Cr and Cr+0.5%Ce in oxidising and carbon containing atmospheres, Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings, 1996, 2(2): 567-576
- [76] Yang Z.G., Hardy J.S., Walker M.S., et al. Structure and conductivity of thermally grown scales on ferritic Fe-Cr-Mn steel for SOFC interconnect applications, Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): A1825-A1831
- [77] Meulenberg W.A., Gil A., Wessel E., et al. Corrosion and interdiffusion in a Ni/Fe-Cr-Al couple used for the anode side of multi-layered interconnector for SOFC applications, Oxidation of Metals, 2002, 57(1-2): 1-12
- [78] 迟克彬, 张凤华, 固体氧化物燃料电池研究进展, 天然气化工: C1化学与化工, 2002, 27 (4) : 37-44

- [79] 韩敏芳, 彭苏萍, 固体氧化物燃料电池发展及展望, 新材料产业, 2005, 7: 39-41
- [80] 孟广耀, 陶瓷膜燃料电池 (CMFC) - 新型高效绿色能源的发展方向, 新材料产业, 2005, 7: 35-38
- [81] Hwang J.J., Chen C.K., Lai D.Y., Detailed characteristic comparison between planar and MOLB-type SOFCs, *J. Power Sources*, 2005, 143 (1-2): 75-83
- [82] 郑锐, 聂怀文, 陈文霞, 等, 等离子喷涂在制备中温平板式固体氧化物燃料电池中的应用, *硅酸盐学报*, 2003, 31(6): 598-603
- [83] Williams M.C., Singhal S.C., Mass-produced ceramic fuel cells for low-cost power, *Fuel Cells Bulletin*, 2000, 3(24): 8-11
- [84] 江义, 固体氧化物燃料电池最新发展动态. *电化学*, 1998, 4(4): 353-354
- [85] Brett D.J.L., Atkinson A., Cumming D., et al. Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500-600) solid oxide fuel cells with copper based anodes, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60 (21) 5649-5662
- [86] 崔国文, 缺陷、扩散、烧结, 清华大学出版社, 1990, 143-156
- [87] 张乾, 碳纤维的制备方法与性能研究进展, *材料导报*, 2001, 15, 49-52
- [88] Steinberg M., Cooper J.F., Cherepy N., American institute of chemical Engineers 2002 Spring Meeting, New Orleans March, 2002, 10-14
- [89] 陈铭, 温廷珺, LiAlO_2 粉体的合成, *化学通报*, 1998, 10, 19-22
- [90] Cooper J.F., Direct conversion of coal and coal-derived carbon in fuel cell, Livermore, LLNL, L352-362
- [91] Liebhafsky H.A., Cains E.D., *Fuel cell and batteries*, 1968, 3, 12-18

发表论文和科研情况说明

发表的论文:

- [1] S.H Xu, X.M Niu, M.M Chen, C.Y Wang, B.Zhu , “Carbon doped materials used as anode in SOFC”, 《J.Power Sources》, 2006年11月

参与的科研项目:

本课题是中瑞合作项目“Direct liquid fueled fuel cells for stationary and tractionary applications”的一部分, 主要研究的是新型阳极材料的制备。朱斌博士, 现为瑞典皇家理工学院、天津大学、哈尔滨工程大学的教授, 一直致力于 SOFCs (CFCs) 及相关材料的研究, 并有很深的造诣; 作为中瑞新型燃料电池研究网络的召集人和组织者, 朱教授对本课题的开展给予了悉心指导和大力支持!

致 谢

本论文的工作是在我的导师陈明鸣副教授、王成扬教授的悉心指导下完成的，陈明鸣副教授、王成扬教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢三年来两位老师对我的关心和指导。

另外，本工作得到了天津大学化工学院绿色化学工艺教育部重点实验室及瑞典国家研究理事会和国家国际合作局(VR/Sida)的支持，在此向他们致以谢意！

在本论文完成的过程中还得到了天津大学分析中心的王慧、杜海燕老师的大力帮助，分别在SEM、XRD的测试分析方面提供了许多有益的建议，我也向她们表示衷心的感谢！

中国科技大学朱志刚教授对于我的科研工作都提出了许多的宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间，牛小萌，秦军、时志强、张伟、王妹先、邱婧、张晓琳、郭雪飞、毕文英等同学对我论文中的实验安排、数据研究工作给予了热情帮助，在此向他们表达我的感激之情。

最后，向我的家人以及所有关心我、支持我的人表示由衷的感谢！