

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本 科 生 毕 业 论 文（设 计）

### LSCF-GDC 复合阴极材料的制备及性能研究

**The LSCF—GDC Preparation and properties of composite cathode  
material**

学 号： 201030451321

姓 名： 周建邦

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 罗凌虹副教授

完成日期： 2014.5.25

## 景德镇陶瓷学院科技学院毕业设计（论文）任务书

院（系）：工程系

2014 年 02 月 20 日

专业	无机非金属材料	班级	10 无非（3）班
学生姓名	周建邦	指导教师	罗凌虹教授
题目	LSCF—GDC 复合阴极材料的制备及性能研究		
<p>主要研究内容和设计技术参数：</p> <p>在确定试剂种类和实验条件的基础上，研究 LSCF—GDC 复合阴极材料的制备及性能研究,以及工艺所需要的试剂用量、固相含量和球磨时间等工艺参数对电性能的影响。采用数字多功能仪表、XRD 和 SEM 对单电池进行电性能测试、物相分析及形貌表征。</p>			
<p>基本要求（含成果要求）：</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1、掌握 LSCF—GDC 复合阴极材料的制备</li><li>2、会用数字多功能仪表测试阴极材料电性能</li><li>3、进行 SEM 断面显微结构分析。</li><li>4、用 XRD 对样品进行物相分析</li><li>5、通过课题研究提高分析问题和解决问题的能力，掌握科学研究方法。</li><li>6、阅读相关英文文献，写出 2000 字以上中文阅读调研报告。</li></ol>			
<p>工作进度计划：</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1、1~3 周：毕业实习，查阅中英文资料，并写出实习报告；</li><li>2、4~13 周：实验与性能测试；</li><li>3、14 周：撰写论文和经济分析报告；</li><li>4、15 周：毕业答辩。</li></ol>			

## 摘 要

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种在中高温下直接将储存在燃料与氧化剂中的化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态化学的发电装置。SOFC 的阴极极化电阻占整个电池电阻 70% 左右, 因此提高阴极性能, 降低阴极阻抗对制备高效率 SOFC 具有重大意义。实验通过溶胶凝胶法制备 LSCF 纳米粉体, 对称电极法考究 LSCF-GDC、LSCF、LSM 阴极的交流阻抗, 分别制成单电池并测其功率密度。结果表明: 以 LSCF-GDC 复合材料为阴极的单电池有较高的功率密度  $0.85\text{W}/\text{cm}^2$ 。

**关键词: LSCF- GDC LSM 浸渍法 固体氧化物燃料电池 新能源**

## **Abstract**

The solid oxide fuel cell (SOFC) is a chemically stored directly in the fuel and the oxidant at high temperature can be efficient and environmentally friendly electrical energy into chemical solid-state power devices. SOFC cathode polarization resistance accounts for about 70% of the whole cell resistance, thus improving the cathode performance and reduce cathode impedance is significant to the preparation of high efficiency SOFC. Experimental prepared by sol-gel method LSCF nanopowders, symmetrical electrode elegant LSCF-GDC, LSCF, LSM cathode AC impedance measurements were made of a single cell power density and power density. The results show that: the LSCF-GDC composite material as a cathode, but has a higher power density  $0.85\text{W}/\text{cm}^2$ .

**Keyword:** LSCF GDC LSM Dipping Solid oxide fuel cell New energy

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
1 前言 .....	III
2 文献综述 .....	1
2.1 燃料电池简介 .....	1
2.2 固体氧化物燃料电池 .....	3
2.2.1 SOFC 工作原理 .....	3
2.2.2 SOFC 电池性能 .....	5
2.2.2.1 SOFC 理论电动势 .....	5
2.2.2.2 SOFC 开路电压 .....	5
2.2.2.3 SOFC 的极化损失 .....	5
2.3 固体氧化物燃料电池的关键材料 .....	5
2.4 阴极材料 .....	6
2.4.1 复合阴极 .....	7
2.4.2 其他阴极材料 .....	8
2.5 SOFC 的发展现状与趋势 .....	8
2.5.1 SOFC 国内外发展现状 .....	9
2.5.2 SOFC 的发展趋势 .....	10
2.5.2.1 操作温度的中、低温化 .....	10
2.5.2.2 电池构型的转变 .....	10
2.5.2.3 燃料的多样化 .....	11
2.6 阴极氧还原反应路径 .....	12
2.7 阴极理论模型 .....	12
2.8 交流阻抗谱技术概述 .....	12
3 实验部分 .....	13
3.1 实验仪器及药品 .....	13
3.2 试验所需药品一览表 .....	13
3.3 实验工艺流程 .....	14
3.3.1 LSCF 的制备 .....	15
3.3.2 阴极浆料的制备 .....	15
3.3.3 单电池的制备 .....	15
3.4 实验过程与分析 .....	16
3.5 测试与表征 .....	16
3.5.1 XRD 分析 .....	17
3.5.2 扫描电子电镜 SEM .....	17
3.5.3 交流阻抗的研究方法 .....	18
3.5.4 密度的测量 .....	18
3.5.5 单电池单电池的结构及性能的测量 .....	18
4 实验结果与讨论 .....	19
5 结论 .....	20
6 经济分析 .....	21

6.1 单位样品的原材料成本的核算.....	22
6.2 能 耗 、 水 电 设 备 折 旧.....	22
6.3 税收与利润.....	22
致谢 .....	21
参考文献.....	21

## 前言

近年来,分布式电站由于其成本低、可维护性高等优点已经渐渐成为世界能源供应的重要组成部分。由于 SOFC 发电的排气有很高的温度,具有较高的利用价值,可以提供天然气重整所需热量,也可以用来生产蒸汽,更可以与燃气轮机组成联合循环,非常适用于分布式发电。燃料电池与燃气轮机、蒸汽轮机等组成的联合发电系统不但具有较高的发电效率,同时也具有低污染的环境效益。

固体氧化物燃料电池是一种新型发电装置,其高效率、无污染、全固态结构与对多种燃料气体的广泛适应性等,是其广泛应用的基础。常压运行的小型 SOFC 发电效率能达到45%~50%。高压 SOFC 与燃气轮机结合,发电效率能达到70%。国外的公司及研究机构相继开展了 SOFC 电站的设计及试验,100kW 管式 SOFC 电站已经在荷兰运行。Westinghouse 公司不但试验了多个 kW 级 SOFC,而且正在研究 MW 级 SOFC 与燃气轮机发电系统。日本的三菱重工及德国的 Siemens 公司都进行了 SOFC 发电系统的试验研究 [1]。

一般的 SOFC 发电系统包括燃料处理单元、燃料电池发电单元以及能量回收单元。图一是一个以天然气为燃料、常压运行的发电系统。空气经过压缩机压缩,克服系统阻力后进入预热器预热,然后通入电池的阴极天然气经过压缩机压缩后,克服系统阻力进入混合器,与蒸汽发生器中产生的过热蒸汽混合,蒸汽与燃料的比例为,混合后的燃料气体进入加热器提升温度后通入燃料电池阳极。阴阳极气体在电池内发生电化学反应,电池发出电能的同时,电化学反应产生的热量将未反应完全的阴阳极气体加热。阳极未反应完全的气体与阴极剩余氧化剂通入燃烧器进行燃烧,燃烧产生的高温气体除了用来预热燃料与空气之外,也提供蒸汽发生器所需的热量。经过蒸汽发生器后的燃烧产物,其热能仍有利用价值,可以通过余热回收装置提供热水或用来供暖而进一步加以利用。

固体氧化物燃料电池单体主要组成部分由电解质(electrolyte)、阳极或燃料极(anode, fuel electrode)、阴极或空气极(cathode, air electrode)与连接体(interconnect)或双极板(bipolar separator)组成。

固体氧化物燃料电池的工作原理与其他燃料电池相同,在原理上相当于水电解的“逆”装置。其单电池由阳极、阴极与固体氧化物电解质组成,阳极为燃料发生氧化的场所,阴极为氧化剂还原的场所,两极都含有加速电极电化学反应的催化剂。工作时相当于一直流电源,其阳极即电源负极,阴极为电源正极。

在固体氧化物燃料电池的阳极一侧持续通入燃料气,例如:氢气( $H_2$ )、甲烷( $CH_4$ )、城市煤气等,具有催化作用的阳极表面吸附燃料气体,并通过阳极的多孔结构扩散到阳极与电解质的界面。在阴极一侧持续通入氧气或空气,具有多孔结构的阴极表面吸附氧,由于阴极本身的催化作用,使得  $O_2$  得到电子变为  $O^{2-}$ ,在化学势的作用下,  $O^{2-}$  进入起电解质作用的固体氧离子导体,由于浓度梯度引起扩散,最终到达固体电解质与阳极的界面,与燃料气体发生反应,失去的电子通过外电路回到阴极。

单体电池只能产生1V 左右电压,功率有限,为了使得 SOFC 具有实际应用可能,需要大大提高 SOFC 的功率。为此,可以将若干个单电池以各种方式(串联、并联、混联)组装成电池组。SOFC 组的结构主要为:管状(tubular)、平板型(planar)与整体型(unique)三种,其中平板型因功率密度高与制作成本低而成为

SOFC 的发展趋势。

发展分散式新增能源,既可缓解我国的能源短缺,又能改善我国的能源结构,同时提高了国家能源安全程度。

因此,我国20世纪建立起来的能源体系已经无法完全适应未来社会的能源新体系,能源体系面临着巨大挑战。

面对以上挑战,要走新型的能源发展之路:坚持高效、多元、清洁环保、国际合作,努力建设一个利用率高、技术水平先进、污染排放低、生态环境影响小、供给稳定、安全的能源生产流通消费体系。能源是人类生存与发展的重要物质基础,也是当今国际社会关注焦点。社会的持续快速发展,离不开有力的能源保障。传统的能源利用方式是通过热机过程来实现的。热机过程受卡诺循环的限制,不但转换效率低,造成严重的能源浪费。因此,能源技术的创新与突破是人类社会生产力进步的必由之路。能源资源的开发利用促进了世界的发展,同时也带来了严重的生态环境问题。卡诺热机产生的大量粉尘、二氧化碳、氮的氧化物与硫的氧化物等有害物质与噪声,对人类的生存与发展环境造成了潜在的威胁。全球气候的变化就是  $\text{CO}_2$  等温室气体增加造成的,而化石燃料的使用是  $\text{CO}_2$  等温室气体增加的主要来源。科学观测表明,地球大气中的  $\text{CO}_2$  浓度已从工业革命前的 280Pmv 上升到了目前的 379Pmv。全球平均气温也在近百年内升高了  $0.74^\circ\text{C}$ ,特别是近30年来升温明显。因此,环境保护已成为人类社会可持续发展的核心。当今世界,各国的能源技术发展不仅要提高生产力(利在当代),还要满足环境保护(功泽后世)的要求。

就我国的国情而言,因人口众多,且处在经济高速发展阶段,能源问题形势尤为严峻:

(1)我国国民经济进入高速发展期,能源需求缺口巨大。我国能源结构以煤为主,今后数十年基本不会有根本改变。目前煤燃料利用的基本状况是:燃料能转换率低(发电效率一般为25~32%),能源利用技术落后、浪费大,对环境污染严重,特别是大气中粉尘,氮、硫氧化物与温室气体  $\text{CO}_2$  等的污染。

(2)我国的化石能源资源(煤炭、石油、天然气)的人均储量仅为世界平均储量的几分之一,但限于工艺技术水平,能源资源利用效率低,工业过程能耗却是世界平均值的2倍,发达国家的5—10倍。我国一次能源消耗,2002年为14.3亿吨标煤,2004年猛升到19.7亿吨,导致出现了大面积的“煤荒”、“油荒”与“电荒”。按规划,我国2020年要比2000年实现 GDP 翻两翻的目标,届时一次能源总需求预计将达到25~33亿吨标煤。能源供应不足将成为我国经济发展的主要瓶颈。

(3)车辆不断快速增多,燃料油却大半依赖进口。我国化石能源资源是多煤少油缺气。国际原油价格近年来,从20多美元一桶,猛增到100多美元。石油的储量日减,新增勘探量远低于开发生产量,加之国际局势的复杂化,燃油的来源与供应将严重主宰国家能源安全,取代性燃油的开发势在必行。

(4)能源布局不够科学合理,许多区域电力短缺,急需分散式、灵活机动的电源,需要不受电网制约的具有抵御天灾人祸(台风、地震、战争)袭击的基地。



## 2 文献综述

### 2.1 燃料电池简介

21 世纪,人类最关注的两大问题是能源与环保问题。有科学家预计,到 2050 年,石油就不能满足人类使用了。尽管各国都在加紧研发石油可替代能源,但仍有科学家表示,按照目前的研究与开发速度,全球石油资源耗尽若干年后,替代技术才能成熟。也就是说,人类无法赶在全球石油耗尽前改用替代燃料。雪上加霜的是,人类在面临资源极度匮乏的同时还在背负着长时间能源消耗过度而带来的环境债。面临如此困境,出路在哪里?除了投资可再生能源,其实人类可以获得的最大的新能源是提高能源利用效率。而发展分散式新增能源,既可缓解我国的能源短缺,又能改善我国的能源结构,同时提高了国家能源安全程度。我国 20 世纪建立起来的能源体系已经无法完全适应未来社会的能源新体系,能源体系面临着巨大挑战。面对以上挑战,要走新型的能源发展之路:坚持高效、多元、清洁环保、国际合作,努力建设一个利用率高、技术水平先进、污染排放低、生态环境影响小、供给稳定、安全的能源生产流通消费体系。能源是人类生存与发展的重要物质基础,也是当今国际社会关注焦点。社会的持续快速发展,离不开有力的能源保障。传统的能源利用方式是通过热机过程来实现的。热机过程受卡诺循环的限制,不但转换效率低,造成严重的能源浪费。因此,能源技术的创新与突破是人类社会生产力进步的必由之路。能源资源的开发利用促进了世界的发展,同时也带来了严重的生态环境问题。卡诺热机产生的大量粉尘、二氧化碳、氮的氧化物与硫的氧化物等有害物质与噪声,对人类的生存与发展环境造成了潜在的威胁。全球气候的变化就是  $\text{CO}_2$  等温室气体增加造成的,而化石燃料的使用是  $\text{CO}_2$  等温室气体增加的主要来源。全球平均气温也在近百年内升高了  $0.8^\circ\text{C}$  左右,特别是近 30 年来升温明显。因此,环境保护已成为人类社会可持续发展的核心。当今世界,各国的能源技术发展不仅要提高生产力(利在当代),还要满足环境保护(功泽后世)的要求。就我国的国情而言,因人口众多,且处在经济高速发展阶段,能源问题形势尤为严峻:

首先,我国国民经济进入高速发展期,能源需求巨大。我国能源结构以煤为主,今后数十年基本不会有根本改变。目前煤燃料利用的基本状况是:燃料能转换率低(发电效率一般在 25%~30%),能源利用技术落后,浪费大,对环境污染特别严重,特别是大气中的粉尘、氮、硫氧化物及  $\text{CO}_2$  等的污染。其次,我国的主要能源资源(煤炭、石油、天然气)的人均储量仅为世界平均储量的几分之一,但限于工艺技术水平,能源资源利用效率低,工业过程能耗却是世界平均值的 2 倍,发达国家的 5~10 倍。我国一次能源消耗,2000 年为 14 亿吨标煤,2004 年猛升到 20 亿吨,导致出现了大面积的“煤荒”,“油荒”与“电荒”。按规划,我国 2020 年要比 2000 年实现 GDP 翻两翻的目标,届时一次能源总需求预计将达到 25~33 亿吨标煤。能源供应不足将成为我国经济发展的主要瓶颈。车辆不断快速增多,燃料油却大半依赖进口。我国化石能源资源是多煤少油缺气。近年国际原油价格从 20 美元一桶,猛增到 110 多美元。石油的储量日减,新增勘探量远低

于开发生产量，加之国际局势的复杂化，燃油的来源与供应将严重主宰国家能源安全，取代性燃油的开发势在必行。

它作为一种把燃料所具有的化学能直接转换成电能的化学装置。具有如下特点：

(1)高效—不通过热机过程，不受卡诺循环的限制，其能量转化效率在 40%~60%；如果实现热电联供，燃料的总利用率可高达 80% 以上。

(2)环境友好—以纯氢作为燃料时，燃料电池的化学反应物仅为水，没有污染；采用碳氢燃料时，其二氧化碳的排放量比热机过程减少 40% 以上，这对缓解地球的温室效应是十分重要的。

(3)安静—燃料电池运动部件很少，同时也没有机械传动部件，工作时安静，噪声很低。

(4)可靠性高—碱性燃料电池与磷酸燃料电池的运行均证明燃料电池的运行高度可靠，可作为各种应急电源与不间断电源使用。

根据所使用的电解质种类的不同，燃料电池可分为：质子交换膜燃料电池(PEMFC)及碱性燃料电池，磷酸盐酸性燃料电池(PAFC)，熔盐碳酸盐燃料电池(MCFC)与固体氧化物燃料电池(SOFC)等。

(1)质子交换膜燃料电池采用极薄的聚合物薄膜作为电解质。这种燃料电池是目前较为成熟的燃料电池类型。已经投入到电动汽车与船舶、通讯等领域的示范应用。PEMFC 具有能量转换效率高(实际效率达到 45%~70%)、比功率高、工作在相对温与的条件下(温度在 60~90℃)工作寿命长、可靠性好、良好的环境效益、操作性能好、灵活性高，是一种性能优异的电源，可作为固定电站、可移动便携式动力源、潜艇 AIP 推进动力源，特别是在电动交通工具动力源上，具有诱人的应用前景与巨大的发展潜力（图 1 所示），受到人们的广泛关注。

(2)磷酸燃料电池(PAFC)采用 200℃ 高温下的磷酸作为其电解质。很适合用于分散式的热电联产系统。低温固体氧化物燃料电池阴极材料制备及其性能研究

(3)熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的工作温度可达 650℃。这种电池的效率很高，但对制造材料的要求也高。使用碳氢燃料与二氧化碳气体。

(4)固体氧化物燃料电池(SOFC)采用的是固态电解质(氧化物)，即离子传导陶瓷，同时，电池的阴极与阳极也全部采用氧化物陶瓷材料。其工作温度约为 600℃~1000℃，在燃料电池工作过程中，可以实现对碳氢燃料的内部重整，因而可使用的燃料广泛，包括各种碳氢化合物燃料、天然气、生物质气等等。是一种非常具有前途与无需大量新建基础设施投入的商业化技术。固体氧化物燃料电池 SOFC 是 MCFC 之后能量转换效率最高的燃料电池系统，特别适合于长期连续工作的电力供给系统，包括固定式小型分散供电系统与船舶热电联供系统。



图 1 几种固体氧化物燃料电池应用实例

Figure 1 Several application examples of solid oxide fuel cell

## 2.2 固体氧化物燃料电池

作为继水力、火力与核能发电技术之后的第四类新型发电技术，燃料电池近年来在研制开发与应用等方面取得了长足的进步。燃料电池是一种与传统方式有着本质区别的能量转换装置。它可以将燃料(氢气、天然气、煤气)与氧化剂(氧)中的化学能直接转变为电能，而不经燃烧等中间环节，因此是一种高效、清洁的能源，被誉为 21 世纪的绿色能源。毫无疑问，燃料电池是解决目前全球所面临的能源短缺与环境污染等问题的一条很有前景的出路。燃料电池作为一种典型的电化学装置，是由提供氧化剂(通常是空气)的多孔阴极、离子导电的致密电解质与使燃料发生氧化反应的多孔阳极构成。电解质的性质往往决定着燃料电池的性能与应用方向。根据其使用的电解质类型的不同，通常分为五大类。它们是碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、质子交换膜燃料电池与固体氧化物燃料电池。固体氧化物燃料电池与其它燃料电池相比，除具备燃料电池普遍的效率、污染小等优点外，由于其全固体封装结构与高温操作使其具有独特的优点：

- (1)燃料适应性强，这是 SOFC 跟其它燃料电池相比最明显的优势。不仅能用纯氢作为燃料，理论上所有能够在阳极被氧化的碳氢化合物诸如甲烷、甲醇、烃类都能作为燃料；
- (2)单位体积或面积的高功率与高电流密度(每升体积电堆大约 1~4 千瓦电功率)；
- (3)全固态电池结构，从而避免了使用液态电解质带来的腐蚀与电解液流失等问题；
- (4)操作温度高(500~1000℃)，提高了电化学反应速率，降低活化极化电势，无需 Pt 等贵金属作为催化剂；
- (5)积木性强，规模与安装地点灵活；
- (6)应用范围广，市场前景广阔。既可用做大、中、小型固定电站、电源，也可以用做各种移动电源如汽车辅助电源与动力电源。可以预见的是，随着 SOFC 技术的日渐成熟，各式各样 SOFC 新装置的开发，将拓展出更加广阔的市场，从而满足人们对新型能源的迫切需求。在本章里，我们将结合固体氧化物燃料电池的工作原理，发展现状与趋势，总结了各种中温固体氧化物燃料电池关键材料的研究现状以及热点难点问题，并在此基础上提出了本论文研究的目的与主要内容<sup>[3]</sup>。

### 2.2.1 SOFC 工作原理

温度梯度引起扩散，最终到达固体电解质与阳极的界面，与燃料气体发生反应，失去的电子通过外电路回到阴极。与一般燃料电池一样，SOFC 也是由阳极、阴极及两极之间的电解质组成，但工作温度相对较高，一般在 800~1000℃这一较高的温度区间内。在阳极侧持续通入燃料气，例如煤气等，具有催化作用的阳极表面吸附燃料气体，例如氢，并通过阳极的多孔结构扩散到阳极与电解质的界面。在阴极侧持续通入氧气或空气，具有多孔结构的阴极表面吸附氧，由于阴极本身的催化作用，使得  $O_2$  得到电子变为  $O^{2-}$ ，在化学势的作用下， $O^{2-}$  进入固体氧离子导体电解质（如图 2 所示）。

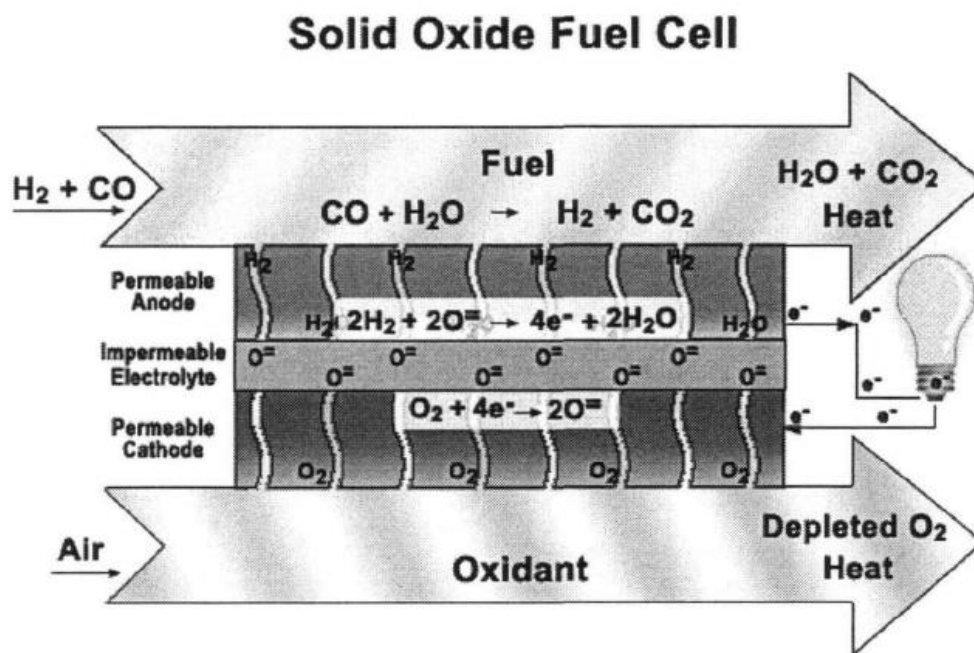


图2 SOFC 工作原理

Figure 2 SOFC works

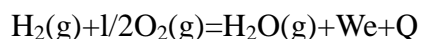
SOFC 单电池呈三明治结构，多孔的阴极与阳极由中间致密电解质层隔开。其中致密电解质起传导氧离子与分离空气、燃料的作用，而阴、阳极为多孔结构，以便于反应物质的运输。下图是 SOFC 工作原理示意图。相应的电化学反应如下：



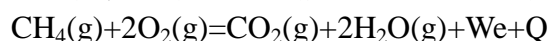
电池的总反应方程为：



无论质子型还是氧离子型 SOFC，其电池的总化学反应方程均为：



对于烃类燃料，以甲烷为例，电池方程为



其中 We 为电池所作的电功，Q 为放出的热量。燃料气体输入电池阳极经过氧化反应生成阳离子并释放电子到外电路；氧化剂气体输入电池阴极接受外电路传输过来的电子而经过还原反应产生氧离子；电子流产生了直流电流；与此同时，氧离子通过陶瓷电解质扩散到阳极与阳离子发生反应生成产物水<sup>[2]</sup>。

## 2.2.2 SOFC 电池性能

### 2.2.2.1 SOFC 理论电动势

SOFC 就是一个严格意义上的氧浓差电池，这可以从前面的工作原理看出来。SOFC 工作过程是在一定的分压及温度下，氧或氢的物质流通过氧离子导体或质子导体从高分压端传输到低分压端，实现燃料电池的效能转化。在两电极之间由于氧的电化学梯度产生的电化学电动势就是其理论电动势，又叫电池的热力学可逆电动势。它是电池在可逆状态下，正极(阴极)与负极(阳极)之间的电位差。

### 2.2.2.2 SOFC 开路电压

电池开路电压与电池电动势有密切联系，但却是两个完全不同的概念。OCV 是指电池在开路状态(外电路负载电阻无穷大)时，电池的输出电压。对于纯离子导电的电解质(如 YSZ)电池，在电极可随时达到平衡的高温条件下(此时可近似认为是可逆电极)，用对消法测量的 OCV 就是电池电动势(E)。如果用伏特计测量 OCV，由于测量时有一个很小的电流存在，电池并非严格意义的热力学平衡态，是测得的 OCV 稍低于 E 值。

### 2.2.2.3 SOFC 的极化损失

根据热力学原理，对于 SOFC 体系，在放电过程电池处于不可逆状态。由于不可避免的损耗，电池的工作电压总是低于热力学可逆电动势 E，我们把它们之间的差值称为电池的极化损失，也称为极化过电位。根据电极极化产生的原因，可以主要分为由离子与电子传导引起的欧姆极化，由电化学反应引起的活化极化，由物质传输引起的浓差极化三类。另外电解质存在部分电子导电会引起电流极化，燃料气渗透会引起对穿极化。极化是不能被完全消除的，但是却可以通过对电池组成材料的修饰或改进电池设计来尽量减小各种极化损失。温度、压力、电解质及电极材料的组成等都会影响电池的极化大小。例如，提高反应温度时，加快了物质的输运，反应速率增加，电池内阻减小，因此极化损失减小。

## 2.3 固体氧化物燃料电池的关键材料

SOFC 的关键材料包括组成单电池的电解质、阴极与阳极材料，以及将单电池组装成电池堆的连接材料，对于平板设计的 SOFC，密封材料也是关键材料之一，而管状设计的密封相对容易。由电解质与电极所组成的具有 PEN(正极—电解质—负极)结构的单电池是 SOFC 核心部件，其中电解质的研究较为深入，并基本上形成下面共识：高温 SOFC(800~1000℃)的电解质。同时，电解质的薄膜化技术，特别是阳极支撑的电解质的薄膜化技术，已经为 SOFC 研究人员很好地掌握。因此，在比较成熟的电解质选材与制备工艺基础上，必须对电极材料进行深入研究，同时对电极过程形成科学的认识，才能够提高单电池的一致性与热稳定性，从而为我国 SOFC 的发展奠定坚实的基础。也只有在高性能单电池的基础上，并

进一步研究连接材料与密封材料，才能够稳步提高 SOFC 电池堆技术水平，加速 SOFC 商业化发展。对阴极、阳极材料及其性能的研究，不仅是我国 SOFC 发展的迫切需要解决的基础问题，也是世界上 SOFC 研发所面临的关键问题之一。固态能源转换联盟提出 SOFC 核心技术研究应优先考虑的问题包括阴极材料及性能、阳极材料及性能、密封材料、失效分析、连接材料与热平衡等六方面；同时认为 SOFC 的应用研究需要优先考虑的问题为失效分析、阴极材料、阳极材料、外围电力管理、与热平衡等五方面。可见，阴极、阳极材料同时被列为 SOFC 的基础与应用研究应当优先考虑的问题，而且只有阴极与阳极材料问题同时引起 SECA 的基础与应用研究的关注。电极材料受到特别关注的原因是现有的材料体系与电极结构不能够满足 SOFC 商业化的需求，因此，探索电极新材料，研究电极新结构，并提高对电极过程的科学认识，对促进 SOFC 发展具有重要意义。下面将分别介绍这几类材料各自的特点及发展现状<sup>[4]</sup>。

### 1.3.1 电解质材料

固体电解质是 SOFC 最核心的部件。在 SOFC 系统中，电解质的最主要功能是传导离子，以现在使用最普遍的氧离子导体电解质为例，电流的产生是以晶格中的氧离子的迁移来实现的。这种迁移是氧离子热活化跃迁，从一个晶格位移动到相邻晶格位的过程。为了实现这种移动，晶体内部应该有数量相等的氧离子占据的晶格位与未被占据的晶格位，同时迁移过程所涉及的能量也要足够小（比如小于 1eV）才行。这样看来，一些离子半径更小的金属应该比氧离子具有更好的迁移性。然而，通过掺杂某些晶体结构中氧缺陷占据了主导，从而使得氧离子在电场中迁移成为可能。

这是由于一种好的电解质，不仅需要有高的离子导电性，还必须具备以下特征：

- (1) 稳定性。在氧化与还原环境中，以及从室温到工作温度的范围内，电解质必须化学稳定、晶型稳定与外形尺寸稳定。
- (2) 电导率。在氧化与还原气氛中，电解质都要有足够高的离子电导率与低的可以忽略的电子导电率，并且在较长的时间内稳定。
- (3) 相容性。在操作温度与制作温度下，电解质都应该与其它组元化学相容，而不发生反应。
- (4) 热膨胀性。从室温到操作温度与制作温度的范围电解质都应该与其它组元的热膨胀系数相匹配，以避免开裂、变形与脱落。
- (5) 气密性。电解质应该致密，从室温到操作温度下，都不允许燃料气与氧气泄漏。
- (6) 较高的强度与韧性、易加工性与低成本。以上苛刻的条件使得目前电解质材料仅有稳定的  $\text{ZrO}_2$ ，掺杂的  $\text{CrO}_2$  与  $\text{LaGaO}_3$  基等少数几类材料得到广泛应用。

### 2.4 阴极材料

阴极中一些常用材料的性质如表一所示：



常用的阴极材料	LSM	LSCF	SDC (电解质)	GDC (电解质)
导电方式	电子电导	电子-离子 混合电导	离子电导	离子电导

图 3 阴极中一些常用材料的性质

Figure 3 Some properties of the cathode material used

阴极的功能是向电解质提供氧离子，它为氧化剂提供电化学还原反应场所（非消耗电极）与条件。在过去 20 年中 SOFC 的研究取得了明显进步，其研究的重点从电解质向电极的转移，这是因为可以制备薄的低电阻的电解质膜以及在相对低的操作温度下电极对电压损失降低的贡献大于电解质（由于高的活化能）。氧还原反应被普遍认为在 SOFC 商用操作温度下更难进行，因此大量的研究集中在阴极。阴极的电极反应过程涉及到的步骤有：气相扩散，解离吸附；得电子成为氧离子的电化学反应；氧离子在电极中的体扩散或表面扩散；氧离子穿越电极—电解质界面进入电解质内部。成为 SOFC 阴极的材料，需要具备以下条件：

- 1) 稳定性：在强氧化环境条件下，从室温到操作与制备的温度范围内，具备良好的抗强氧化化学稳定性，形貌、尺寸及微结构的长期稳定性与良好的抗热震性能。
- 2) 高的电子电导率与一定的离子电导率：经外电路从阳极输送到阴极集电网的电子，由阴极配送到表面各氧还原反应活性位（点），因此，阴极的电子电导率越高，配电（电子）过程中的欧姆损失就越低，一般要求不低于 1000℃。阴极的离子导电性，使电极放电反应生成的氧离子能够扩散离开表面活性中心与溶入电解质，并创造新的氧表面离解吸附活性位（氧空位）。足够的氧离子电导率，有利于提高阴极氧物种的扩散输运与表面反应反应动力学。
- 3) 与相邻部件材料的相容性：在室温与电池操作及制备的温度范围内，与相邻组件（尤其是电解质）之间无化学反应、无明显的互扩散与有相近的热膨胀第一章中温固体氧化物燃料电池及其关键材料系数。阴极—电解质界面的电化学匹配，使反应生成的氧离子能顺利地转移离开阴极与溶入电解质层。
- 4) 催化活性：阴极氧还原反应是典型的多相催化反应体系。阴极起着催化剂的作用，催化活性是阴极的重要性能之一，与阴极材料的化学组成与阴极微结构有关。
- 5) 空隙率：阴极（催化剂）的比表面是影响阴极（多相催化）反应速率的重要因素。足够的空隙率，合理的孔径分布（体扩散大孔与努森扩散微孔离散分布），有利于提高阴极反应气体扩散输运速度与消除浓差极化，同时也有利于提高阴极反应比表面与催化活性。根据电极材料的电学性质，阴极可分为三类：一类是以电子导电为主的阴极，即单相电子导体阴极；另一类是单相混合离子—电子导体阴极；还有一类是复合阴极，即电子导体与离子导体的复合物<sup>[5]</sup>。

#### 2.4.1 复合阴极

在电子电导的材料中加入具有离子电导的第二相物质，使阴极材料成为具有

电子电导与离子电导的复合材料也是目前研究的热点。虽然加入第二相后复合阴极的电导率有所下降,但界面电阻降低,极化过电位下降,在一定程度上改善了阴极催化活性。

现如今阴极最实用的还是多孔的多相离子·电子混合的复合阴极。在 SOFC 早期发展阶段, Pt 被用作为阴极材料,但从经济角度上并不实用。后来人们开始探索经济型替代物,钙钛矿型 MIEC 被发现符合阴极材料要求,走入人们的视线。但这类钙钛矿型氧化物的离子导电能力不能完全满足 SOFC 阴极的发展需要,因此,通常需要往 MIEC 中加入离子导电的材料如电解质材料。这类复合阴极的微结构特征在于:连续的电子导电相、离子导电相与气相(气孔)相互交叉形成三维空间网络结构。连续的电子导电相为向各反应活性位配送电子创造了条件;连续的电解质相为向反应活性位输送氧空位与生成氧离子扩散、离开反应位提供了输运通道;连续的气相(气孔)保证了气相氧向各化学活性位的快速输运。与单相 MIEC 材料相比复合技术则可获得更高离子导电率的混合导电阴极;电解质相的存在,大大改善了阴极与电解质在界面的电化学匹配性与阴极对电解质的附着性;由于电解质的混入,使阴极的热膨胀系数更接近于电解质层;电极的设计更加灵活多样与具有剪裁性<sup>[6]</sup>。

## 2.4.2 其他阴极材料

还有一些其他类型的材料被用来尝试作为 SOFC 的阴极。例如  $K_2NiF_4$  结构,层状类钙钛矿结构的复合氧化物离子电子混合导体等。

V.Dusastre 等证明以  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO)为电解质的含 30CGO 的  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  复合阴极,界面电阻低,氧还原催化活性高,表面比电阻(ASR)也相应降低。

A.Esquirol 等采用固相反应合成的  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  复合阴极,有较高的氧扩散与表面交换系数,与纯 LSCF 相比,其氧扩散得到改善,650℃以下的阴极性能也得到相应的提高。

Y.J.Leng 等以固相法合成的  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  为复合阴极、 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  为电解质与  $Ni-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  为阳极,组成了电池系统。在空气流量为 0 的条件下,在 600℃、550℃与 500℃时的功率密度分别达到了 578 MW/cm<sup>2</sup>、358 MW/cm<sup>2</sup>与 167 MW/cm<sup>2</sup>。

## 2.5 SOFC 的发展现状与趋势

尽管就目前的状况而言,SOFC 技术在性能、寿命与成本上还没有达到商品化要求,存在着一系列问题,如电极材料、制造成本、操作温度过高等等,但是低温固体氧化物燃料电池阴极材料制备及其性能研究瑕不掩玉,加快固体氧化物燃料电池发展必然促进新型氢能技术的发展。降低电池操作温度与微型化是固体氧化物燃料电池(SOFC)的总的发展趋势。其关键部件的材料制备总是成为制约固体氧化物燃料电池发展的瓶颈。

应突破的关键技术主要有

(a)高性能电极材料及其制备技术;(b)新型电解质材料及电极支撑电解质隔膜的制备技术;(c)电池结构优化设计及其制备技术;(d)电池的结构、性能与表征的研究。



发展中低温的固体氧化物燃料电池技术,降低操作温度,就可以极大地提高固体氧化物燃料电池的热循环稳定性,同时能够使用廉价的阴阳极材料与连接板材料,降低电池的制造成本,促进 SOFC 的商业化。为了实现 SOFC 的中低温操作,采取的主要途径有两种:其一是继续采用传统的 YSZ 电解质材料,将其制作成薄膜,通过减小电解质厚度,减小离子传导的距离,使燃料电池在较低的温度下获得较高的功率输出。其二是发展新型的中低温固体电解质材料,在中低温条件下具有较高的离子传导率,同时,相应地发展与之相匹配的电极材料与连接板材料。综上所述,SOFC 的总的发展趋势是操作温度从 900~1000℃ 的高温向 600~800℃ 的中温与 600℃ 以下的低温方向发展<sup>[7]</sup>。

### 2.5.1 SOFC 国内外发展现状

自 1839 年世界上第一个  $ZrO_2$  基的固体氧化物燃料电池问世以来,尤其是经过近三十年来的研究与快速发展,应该说,就电池的原理与关键材料而言,SOFC 技术已经达到了商品化推广应用的水平。美国西屋电力公司早在上世纪 80 年代初,就成功地组建了 1 千瓦 SOFC 电堆,并运行了 7000 多小时(远超过产业化要求的 40000 小时),而其性能几无衰减。

西屋公司第一代实验型 SOFC 电池堆(单管电池长度 50cm),设计使用的寿命为 10 年,到 2001 年已连续运行近 8 年,时间超过 6 万 9 千小时。这一切显示,SOFC 技术已趋成熟,而且小、中型(1~25kw)分散式发电及电/热联供能源装置已呈现出广泛而极具开发价值的市场前景。因地震灾害、战争与其它不测因素造成的重大停电事故而带来的巨大损失暴露出集中供电网的弊病,进一步激励了世界范围内对 SOFC 的研发热情。美国能源部牵头,由大学、国家实验室、工业界厂商参加的,始于 2000 年的“固态能源转换联盟”计划,拟通过十年的努力与 5 亿美圆的研究费用,取得固体氧化物燃料电池技术的重大突破,电站型 SOFC 的生产成本降至小于 400 美元/KW,汽车用辅助电源 SOFC(APU)的成本还要更低,使 SOFC 进入主流能源市场。美国 Delphi 公司开发的汽车辅助电源展示了 SOFC 在移动能源方面的突出优势。在日本,SOFC 研究是“月光计划”的一部分。

早在 1972 年,电子综合技术研究所就开始研究 SOFC 技术,后来加入“月光计划”研究与开发行列,1986 年研究出 500W 圆管式 SOFC 电池堆,并组成 1.2kw 发电装置。东京电力公司与三菱重工从 1986 年 12 月开始研制圆管式 SOFC 装置,获得了输出功率为 35W 的单电池,当电流密度为  $200\text{mAcm}^{-2}$  时,电池电压为 0.78V,燃料利用率达到 58。另外,中部电力公司与三菱重工合作,从 1990 年起对叠层波纹板式 SOFC 系统第一章中温固体氧化物燃料电池及其关键材料进行研究与综合评价,研制出 406W 试验装置,该装置的单电池有效面积达到  $131\text{cm}^2$  在欧洲,早在 70 年代,联邦德国海德堡中央研究所就研究出圆管式或半圆管式电解质结构的 SOFC 发电装置,单电池运行性能良好。80 年代后期,在美国与日本的影响下,欧共体积极推动欧洲的 SOFC 的商业化发展。德国研究中心报道了由 60 个  $200\times 200\text{mm}$  的单电池构成的电池堆,以甲烷(天然气)为燃料达到 11.9 千瓦的高性能( $800^\circ\text{C}$ ) (2003 年)。实验室的研究报道则具有更高的水平,单电池功率密度达到  $1\sim 2\text{W/cm}^2$ ,每立升体积的功率达到 1~4 千瓦;瑞士的苏尔泽开发的家用电一热联供装置已获得数百份欧洲用户订单;英国的罗尔斯-罗伊斯(Rolls-Royce)从 1992 年开始研究燃料电池技术。2005 年,罗尔斯-罗伊斯与新加坡企业集团携手共同投资 1 亿美元,用于开发基于燃料电池技术的商用电源系统。加拿大的

环球热电公司在开发平板型 SOFC 上取得进展,目前正在对千瓦级模块进行试运行。环球热电公司获得的功率密度,在 700oc 运行时,达到澳大利亚从 1989 年开始研究平板型固体氧化物燃料电池堆,期间可以划分为 5 代,2001 年后为第四代,2004 年后为第五代。2001 年,实现以 10YSZ、10YSZ-15A 为电解质材料,密封材料分别为玻璃、玻璃与陶瓷,电池堆由 54 个单电池组成,运行温度为 850℃;2003 年实现 KW 级;2004 年,实现以 10YSZ-ZA 为电解质材料,密封材料为玻璃与陶瓷,电池堆由 110 个单电池组成,并实现多个电池堆的串联,运行温度为 850℃,实现 CHP, KW 级。在国内,SOFC 的研究起步较晚,研究主要集中在 SOFC 关键材料、关键结构层与小功率电池堆等方面。随着近几年国家自然科学基金,中国“863”经费不断投入,越来越多的单位投入了 SOFC 的研究行列,以中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院大连化学物理研究所、中国科学技术大学、吉林大学、清华大学、宁波材料研究所、北京矿业大学、华中科技大学等单位为代表,相继开展了固体氧化物燃料电池研究,并取得了重大进展,许多有关单电池的报道输出性能已达国际先进水平<sup>[8]</sup>。

## 2.5.2 SOFC 的发展趋势

### 2.5.2.1 操作温度的中、低温化

由于受固体电解质氧离子传导率的影响,最初研究的 SOFC 的操作温度都在 1000℃左右。高温操作有其独特的优点,如极化损失少,固体电解质的氧离子传导率高,废热可以回收利用等。但高操作温度也会导致 SOFC 性能的下降,如前面提到的电池组成材料的缓慢分解及相间扩散,生成新的高电阻相,以及高温下 LaSiCrO<sub>3</sub>连接材料中 Cr 的挥发;电极的烧结, Ni-YSZ 陶瓷中 Ni 粒子长大,会导致三相界面的减少;电池堆的密封困难:不同层之间会由于高温导致热失配等等,所有这些问题最终都将造成电池部件失效从而降低电池的寿命。如果能将 SOFC 的操作温度降低到 500~800℃,不仅可以提高 SOFC 的热力学效率,采用廉价的不锈钢作为电池的连接材料,从而大幅度地降低 SOFC 的成本,而且还可以解决高温下封装困难的问题,减缓电池组成材料间的相互反应,避免电极材料微结构的退化,最终推进固体氧化物燃料电池的产业化进程。但是,随着操作温度的降低,随之而来的是电解质阻抗与电极极化电阻(尤其是阴极)的增加,所以,要降低 SOFC 的操作温度,必须从一下两方面入手:

(1)电解质电阻的改善:采用氧离子传导率比现有的 YSZ 高得多的替代固体电解质材料,如掺杂的 CrO<sub>2</sub> 基等氧化物,其操作温度在 500~700℃,而电池性能不低于现在的 YSZ 在 1000℃时的平均水平;采用薄膜化的电解质,即减少固体电解质层的厚度,从传统的 100~200um,减少到 20um 以下,一般在 4~10um,其操作温度可降到 800℃以下。

(2)电极极化电阻的改善:采用新型高性能电极材料,如 BSCF 等材料,使在较低工作温度下仍具有高的催化活性;采用新型的电极微结构,研制高电化学催化活性、热力学与化学稳定性、抗热震、抗积碳、耐硫的新型电极,减少电极极化损失。

### 2.5.2.2 电池构型的转变

根据 SOFC 单电池的几何结构特征,目前主要有两种构型:平板型与管状(Tubular-SOFC)两种。平板型 SOFC 的空气极/固体电解质/燃料电极经烧结成为一体,形成夹层平板结构。这种构造的突出优点是电池结构与制备简单,适合于 SOFC 材料与机理方面的基础研究工作,另外由于可以发展现代陶瓷工艺中广泛采用的制造技术,从而有可能大大降低制作成本,电池易于放大,有利于市场化进程。对于平板型 SOFC 因为电流流程短,采集均匀,所以电池功率密度较高。缺点是高温密封困难,温度分布不均匀,不易做出大尺寸的单电池。其次,对连接材料也有很高的要求,需要与电解质热匹配、具有良好的抗高温氧化性能与导电性能。而且这种设计对电池模块的组装要求较高,单片电池的更换与维修比较困难。随着近几年对玻璃-陶瓷复合无机粘结材料的开发,使高温密封问题得以解决,平板型 SOFC 电池也得到迅速发展。

### 2.5.2.3 燃料的多样化

我们知道,SOFC 的优点之一就是能够使用各种碳氢化合物作为燃料,所以在能量日益匮乏、环境污染日益严重的今天,使用碳氢化合物作为燃料是 SOFC 技术发展的必由之路。利用碳氢化合物作为燃料主要可以通过外部重整、内部重整、直接氧化三种途径来实现。外部重整一般是先将碳氢燃料在置于燃料电池外部的燃料处理器中进行高温水蒸汽重整,生成水及其它产物如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等,或者是用置于燃料电池外部的转化器,先将甲烷转化为合成气,然后富氢燃料或合成气被送入燃料电池中完成电化学氧化过程。目前 SOFC 研究的一个热点是在高温下,碳氢燃料在阳极腔内直接进行的内部重整,它可分为:水蒸汽重整、二氧化碳重整以及部分氧化印。前两者是吸热反应,而部分氧化是放热的。在内部重整型 SOFC 中,重整反应所需热量由燃料电池中的电化学反应供给,因而可以省去传统 SOFC 的燃料处理器所需的外部热交换器,在燃料电池内部将重整反应与电化学反应进行偶联,将内部重整由概念变为现实。还有一种方式是直接(电化学)氧化,它可以克服水蒸汽重整方式的许多缺陷,不受低温时的反应平衡限制,但这种方式容易在阳极发生碳沉积。因此需要通过选择适当的阳极材料及反应参数来抑制碳沉积。可以作为阳极燃料气的材料很多,目前最广泛使用的是天然气,因为天然气成本低廉、洁净、储量丰富、易于获得,且其商业化开发已经相当成熟,通气管道覆盖面极广,在很多地方都有现成的供气设施。绝大多数固定 SOFC 设施都以天然气作为燃料而进行设计。液态碳氢化合物也可用作固定 SOFC 电站的燃料,并且由于其能量密度高的特点,也常被用作小型便携式、移动电源。其中以丙烷与丁烷最常用,因为它们是所有液体碳氢化合物中最低的分子量的物质,有最高的 C:H 比,同时它们的蒸汽压相对较低,故储存时不需要高强度的容罐设计,可以不需要燃料泵作为动力。另外,汽油、柴油的便于运输也使得它们能够作为广泛使用的 SOFC 燃料。醇类的碳氢化合物如甲醇与乙醇也是可以广泛获得的燃料,已经在 PEMFC 与 SOFC 得到使用。而二甲醚与氨燃料则可以用作移动式电源,这些燃料有相对较纯的优点,但价格偏高。因此,随着 SOFC 商业化的进程,必然要求 SOFC 的燃料处理过程趋于简化,最好是不经过处理的原材料,从而降低运作成本,这样,就需要人们研究新颖的阳极材料、优化阳极的组分与微结构,使之能使用大量的碳氢化合物作为 SOFC 的燃料<sup>[9]</sup>。

在过去 15-20 年中, 随着 SOFC 中温化的进程, 研究的重点从电解质向电极转移, 这是因为已经能够采用新型高离子电导率电解质材料与/或电解质薄膜化技术, 使电解质欧姆损失降低到可以忽略的程度。而这时在相对低的操作温度下电极对电压损失降低的贡献将大于电解质(由于高的活化能), 氧还原反应被认为在 SOFC 商用操作温度下更难进行, 因此提高中温 SOFC 电输出性能的关键是降低电极的极化损失。然而电极极化损失又主要来自阴极极化。因此, 有关阴极氧还原过程的研究具有重要的理论与实际意义<sup>[10]</sup>。

## 2.6 阴极氧还原反应路径

典型的 SOFC 阴极是由单相或者多相混合的多孔前驱粉体形成浆料, 通过低成本的基于浆料的工艺(如丝网印刷)涂在氧离子电解质衬底上形成的。氧气扩散进入开孔电极的某些地方被还原成氧离子。这些地方就是所谓的三相界面(TPB), 即电子导电相/离子导电相界面与气相三者相接触的部分。大量 SOFC 的研究表明: 对许多的阴极而言, 性能可以由三相界面的一维长度来衡量。

## 2.7 阴极理论模型

SOFC 阴极氧还原反应是一个复杂的多相催化电化学反应过程, 电极反应机理及速率限制步骤受电极化学组成, 电极制备及微结构, 以及实验操作条件等多种因素的影响。目前还没有一种单独的理论可以解释所有的阴极机理。下面简要介绍关于阴极方面比较成熟的理论模型。

## 2.8 交流阻抗谱技术概述

在电极与电解质界面上所发生的电极反应过程的快慢, 在很大程度上决定了整个 SOFC 的性能。通常一个电极反应包含若干个顺序进行的子过程, 整个电极反应的快慢往往取决于其中最慢的一个。运用阻抗谱技术中各子过程的时间常数的不同, 可以区分各子过程对总的阻抗的贡献, 从而决定哪一个过程为速率决定步骤。进而可以采取相应的措施来加快该过程, 改善电极性能。本小节从交流阻抗谱的基本原理出发, 简单讨论了其在燃料电池材料电化学性能表征中的应用。交流阻抗谱法是在电导率测量基础上发展的, 其原理是通过往测试体系上施加一个频率可变的正弦波电压微扰, 测试其阻抗的频率响应, 来得到固体电解质与界面的相应参数<sup>[11]</sup>。

### 3 实验部分

#### 3.1 仪器与药品

表 3-1 试验所需器材一览表

Table3-1 The list of instrument needed in experiment

试验设备与器材	型号	生产厂家
电子天平	FA(N)/JA(N)	上海民桥精密科学仪器有限公司
电热恒温干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
坩埚		自制坩埚
球磨机	YC712-4-ZC	肇庆市中宝机电设备实业有限公司
数码相机	三星	
箱式电阻炉	WRP-130	上海实验仪器厂有限公司
抽滤机	2XZ-2 型旋片式真空泵	临海市谭氏真空设备有限公司

除了需要上述仪器设备以外，还需要烧杯（100ml）、量筒（10ml、5ml）、玻璃棒、滴管、滤纸、漏斗、铁架台、碾钵、药品勺、称量纸、试管刷等常用实验用品。

表 3-2 试验所需药品一览表

Table3-2 The list of reagent needed in experiment

药剂名称	纯度	生产厂家
无水乙醇	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
硝酸铜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铈	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钴	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
柠檬酸	分析纯	天津市恒兴化学试剂有限公司
乙二醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙基纤维素	化学纯	天津化学试剂有限公司
松油醇	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	化学纯	上海笛柏化学品技术有限公司

### 3.3 试验工艺流程

通过制备对称电极测阴极阻抗如图 3 所示，单电池的制备流程如图 4 所示。

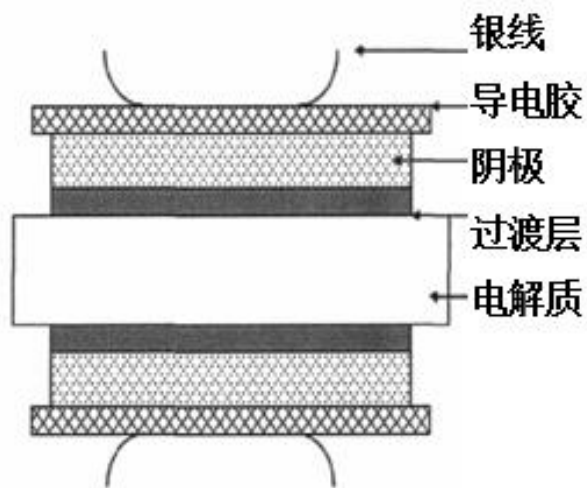


图 4 对称电极的制备示意图

Fig.4 Preparation of symmetrical electrodes schematic

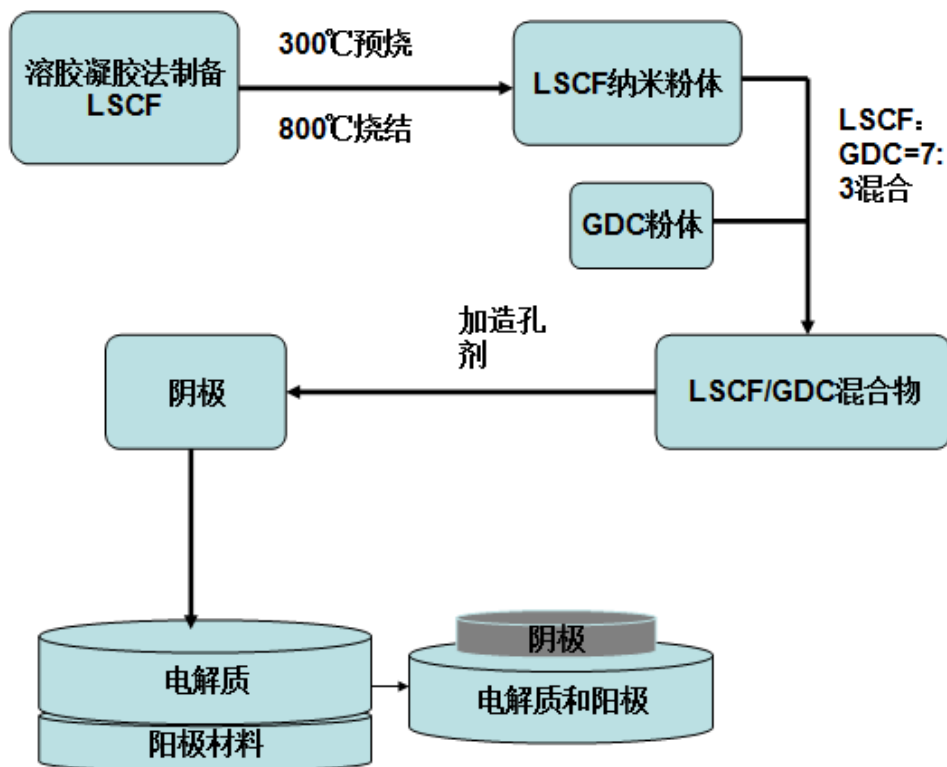


图 5 单电池制备的工艺流程图

Fig.5 Process flow diagram of a single cell preparation

### 3.3.1 LSCF 的制备

把 LSCF 硝酸盐按一定比例混合，并采用溶胶凝胶法制备 LSCF 纳米粉体，用电阻丝炉 300℃排硝酸，经过 800℃烧结成矿，经 XRD 物相分析，有明显的 LSCF 相峰。

### 3.3.2 阴极浆料的制备

LSCF 与煅烧 800℃的 GDC 混合，加入乙基纤维素作为粘结剂，松油醇作为溶剂与 PMMA 造孔剂用玛瑙研钵研磨 10h~15 h。制得的浆料如图 5 所示：



图 6 GDC+LSCF+乙基纤维素+松油醇（适量加入）+PMMA 磨成的阴极浆料

Fig.6 GDC+LSCF+terpineol ethyl cellulose (the amount of added)+PMMA ground cathode slurry

### 3.3.3 单电池的制备

燃料电池单体采用阳极支撑型。单电池的制备是将阳极和电解质的流延片压制成型，然后电解质和阳极在 1400℃共烧，把阴极涂在电解质上，1080℃共烧，再经过 650℃热处理 30min 而成。电池片约为 1.5~2mm 厚，电解质约为 1~1.5mm 厚，电池片的有效活化面积为 0.63cm<sup>2</sup> 时。将电池单体放置在不锈钢夹具中，采用银浆为密封剂。电池分别以氢气与空气为燃料与氧化剂，气体流速为 80~120ml/min。电池的电化学性能在各自测定的阴极材料所需要的范围内进行测试，用 ESCO 双 EDM-3150 型万用表(台湾产)与 FUKEDT-9205 型万用表(中国产)分别测试电池两极间的电压与电流，并换算成电流密度，绘制 I-V 与 I-P 曲线。

实验采用单边密封，对阳极反应区用陶瓷胶密封，而阴极则暴露于静止的空气中。在单电池阴极表面均匀涂上一层银网作为集电极，并用银丝连接。电化学测试系统为 ASTAT(US)，采用加湿 H<sub>2</sub>(97%H<sub>2</sub>3%H<sub>2</sub>O)为燃料，流量为 100ml/min，

空气作为氧化剂。电流-电压曲线采用恒流模式测得，且单电池的交流阻抗谱均在开路状态下测试，测试的频率范围为0.01Hz到1MHz，振幅信号为101mV。燃料电池的电压-电流通常是用恒压或恒流系统来测试。在测试中，固定电流值，测量出相应的电压值，然后逐步改变电流的数值，就可以得到电压对电流的曲线。在电流-电压测试中，测试条件显著影响电池性能，例如温度，气压以及气体流速等。图所示为SOFC典型的I-V曲线，从图中可以看出各种极化作用对电池性能的影响。在理想状态下，电池电压不会随电流密度发生变化，是一条平行于X轴的直线。但从实际的电池I-V曲线可以看到，电池的电压随着电流密度的增加而下降，并且在不同的阶段，下降的速率也不同。曲线可以大体分为三个阶段：第一阶段，反应开始时，电流较小，电压损失主要来自于活化极化，它随电流密度的增大而迅速下降，对应于电极反应物的活化过程，即电极过程的限制步骤是电极反应物的活化过程；第二阶段，随着电流的进一步增大，极化作用以欧姆极化为主，电压电流基本呈线性关系，电池内阻越大，电压随着电流下降的越快，反之越慢，此时直线的斜率基本可以认为是电池的内阻；第三阶段，电流更高，极化作用以浓差极化为主，电池的电化学反应受物质传输的控制，导致电压的迅速下降。

### 3.4 实验过程与分析

#### ①阴极的制备（溶胶凝胶法）

1. LSCF 的制备： $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加水溶解。
2. 加入柠檬酸，乙二醇，水 加热搅拌至凝胶 加温至 300℃ 进行干燥排胶。
3. 4 小时升温至 300℃ 然后保温 2 小时。
4. 排胶后的 LSCF 粉成矿烧结 800℃
5. 6 小时升温至 600℃，保温 2 小时，再 2 小时升温至 800℃，再保温 2 小时，制得 LSCF 粉体。

LSCF 中四元素的硝酸盐按一定配比加水溶解，并与由水与乙二醇溶解的柠檬酸 90℃ 加热搅拌，形成溶胶再到凝胶后，120℃ 烘干，300℃ 排硝酸盐的挥发物，800℃ 烧结成 LSCF 钙钛矿。

#### ②LSCF-GDC 阴极制备（溶解混合）

GDC40% + LSCF60% + 乙基纤维素 1%（加适量酒精溶解）+ 松油醇（磨开为止）+ 3% PMMA

#### ③对称电极

1. GDC 粉末煅烧至 800℃
2. 造粒：煅烧后的 GDC 粉 + 乙醇（磨开为止）+ 乙基纤维素 1%
3. 过筛 60-80 目
4. 称 1g 进行压片，作为电解质层 煅烧了 800℃ 的 GDC + 乙醇（适量至磨开）+ 乙基纤维素 1% 过筛 60~80 目筛，称 1g 压条烧 1400℃。再把阴极涂在电解质片两侧，1080℃ 把阴极烧到电解质片上。

### 3.5 测试与表征



### 3.5.1 XRD 分析

通过溶胶凝胶法制得的 LSCF 纳米粉体经 XRD 物相分析，得到衍射图如图 6 所示，XRD 衍射图上表现有许多杂峰或无衍射峰的出现，但 X 射线谱上产生的特征峰与 LSCF 的 PDF 卡片对应良好。说明实验得到较好的 LSCF 矿相。

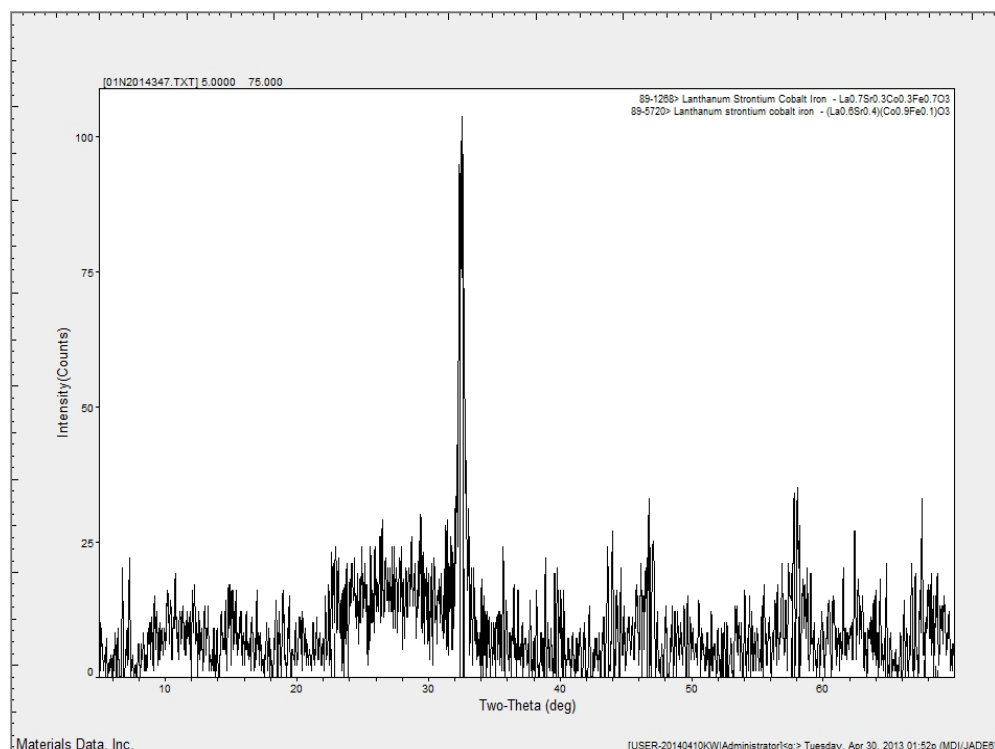


图 7 LSCF 的 XRD 物相分析  
Fig.7 The XRD phase analysis LSCF

### 3.5.2 扫描电子电镜(SEM)

扫描电子电镜主要应用在观测电解质隔膜的表面形貌与电极的表面形貌，电解质，电极三合一的断面结构与电解质粉末与电极粉末的团聚情况。为了提高样品表面的导电性，一般都需要对样品喷金来进行处理。扫描电子显微镜中，电子束经过聚焦与加速后照射到样品上，原子的内壳层上的电子被激发到外电子层。经层电子在填充空位的过程，以俄歇电子射线的方式来释放能量。对应于电子的跃迁，X 射线谱上会产生特征峰。因为这些特征峰与元素种类相对应，从而可以得到材料的组成情况。

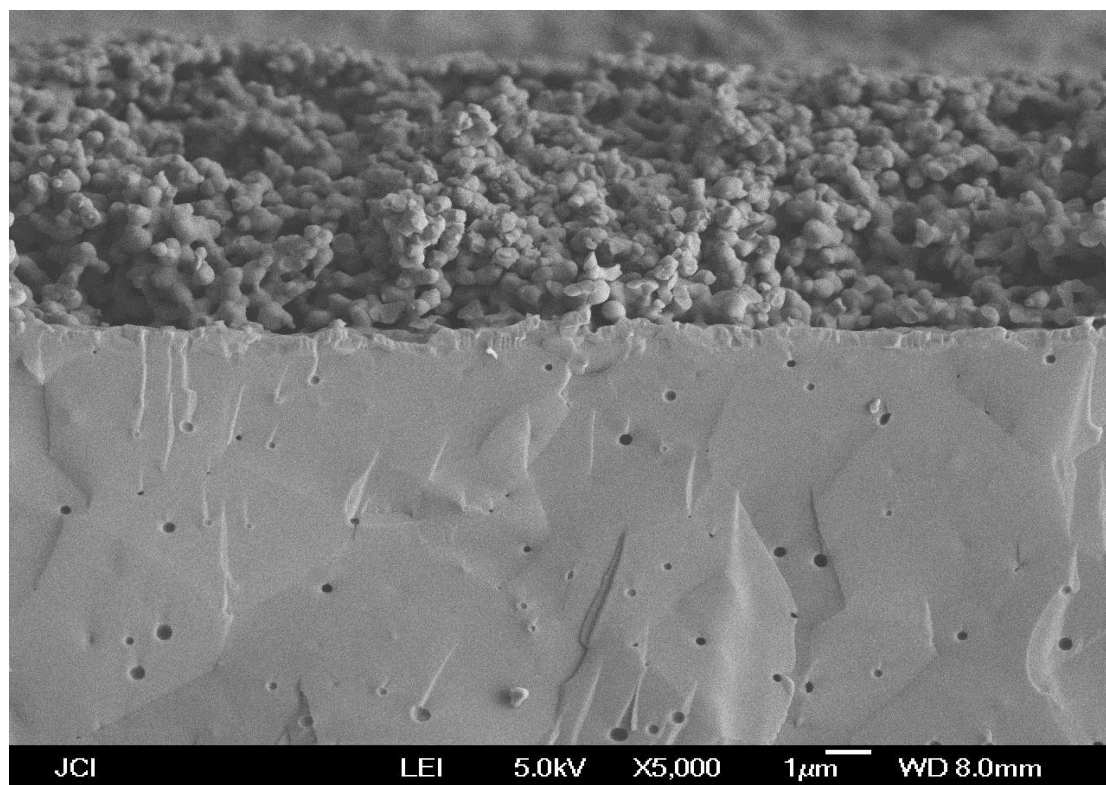


图 8 LSCF—GDC 扫描电镜断面图

Fig.8 LSCF-GDC sectional view SEM

### 3.5.3 交流阻抗的研究方法

电极交流阻抗实验是控制电极电流或电位使之按正弦波规律随时间而变化，同时测量作为其响应的电极电位或电流随时间的变化规律，后者也经常用来直接测量电极的交流阻抗或导纳来代替。电极电位的正弦变化部分幅度一般在 10mV 以下，更严格时在 6mV 以下。在这两个限制条件下，一些比较复杂的关系都可以进行简化，而转换为线性关系，这时电极则可用等效电路来表示与描述，亦即用一些分立的电子元器件组成电路拟合电化学体系的方法。

### 3.5.4 密度的测量

阴极材料的烧结密度与开孔率的测量采用液体浸渍法。液体浸渍法测量样品的密度与开孔率的步骤为：用天平称出样品在空气中的重量  $m_0$ ，把样品浸渍在液体中，让样品中的空隙被液体充分浸渍饱和，然后测量样品在液体中的重量（即浮重  $m_1$ ），把样品的表面的异物擦干，置于小皿中，称量样品浸渍饱和与液体饱和后在空气中的质量（为饱和重  $m_2$ ）。并按公式计算样品的密度与开孔率。

### 3.5.5 单电池单电池的结构及性能的测量

测试的方法如下：把测试的样品用样品架装好，样品采用低温银浆密封。把电气测试线路连接好，连接好后放入加热炉升温，对样品进行加热。同时对样品

的阳极端通入氢气，给阴极端通入空气。氢气的流量为 100ml/min，空气的流量为 120ml/min；400℃保温一段时间，待阳极充分还原后，接通电路测量电池在某一温度下的电压与电流。测试方法为：1.测量电池的开路电压 2.通过可调变阻器调节电路的电阻，电池的电流与电压发生改变。3.记录对应的不同的电流值与电压值。根据测量的电流、电压值计算功率密度，即可画出电流密度—电压(I-V)与电流密度—功率密度(P)曲线。EMD3150-ESCORT 数字多功能仪表测量电压与电流。电压测量精度为 0.1mV。K-1 型热电偶测量燃料电池的工作温度，温度误差范围是±1℃。

得到三种不同阴极材料制备的单电池电性能如图 8 所示，LSM 的功率密度为 0.4W/cm<sup>2</sup>；单一 LSCF 的功率密度为 0.6W/cm<sup>2</sup>，而 LSCF—GDC 复合材料的功率密度为 0.85W/cm<sup>2</sup>；可得 LSCF-GDC 复合材料作为 SOFC 单电池的阴极其电池整体性能较单一 LSM、LSCF 为阴极材料的单电池的电性能高。

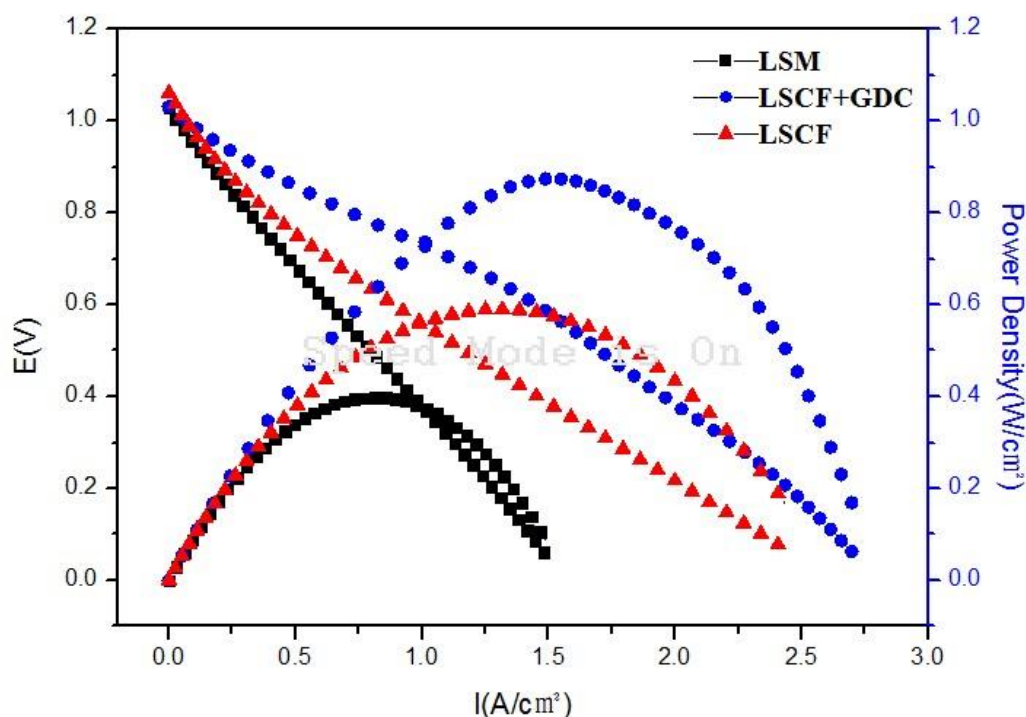


图 9 以 LSM、LSCF、LSCF-GDC 材料为阴极的单电池的功率密度

Fig.9 In LSM, LSCF, LSCF-GDC cathode material is the power density of a single cell

#### 4 实验结果与讨论

采用溶胶凝胶法制备 LSCF 纳米粉体，经过 300℃排胶预烧，800℃烧结成矿。XRD 物相分析，有明显的 LSCF 相峰。

LSCF 与煅烧 800℃的 GDC 按 7:3 混合，加入乙基纤维素，松油醇与 PMMA 研磨 10h 以上。煅烧 800℃的 GDC 粉造粒压片，并在 1400℃烧结成电解质片。将磨好的阴极涂于电解质片两侧，制得对称电极，测得阴极电性能良好。

与传统阴极材料(LSM)相比，(LSCF)由于其电子与离子混合导电性，使其在中低温下显示出良好的电化学性能，然而，研究表明，LSCF 阴极的长期稳定性并不理想。

## 5 结论

本文通过溶胶凝胶法制得成矿较好的 LSCF 纳米粉体，再把现有的 GDC 与制备的 LSCF 按质量百分比 3:7 制得阴极材料与单一的 LSCF、LSM 阴极材料进行电性能比较。在同一条件下开路电压为 1V 单一 LSM 的功率密度为  $0.4\text{W}/\text{cm}^2$ ；单一 LSCF 的功率密度为  $0.6\text{W}/\text{cm}^2$ ，而 LSCF—GDC 复合材料的功率密度为  $0.85\text{W}/\text{cm}^2$ ；可得以 LSCF-GDC 复合材料作为 SOFC 单电池的阴极其电池整体性能较单一 LSM、LSCF 为阴极材料的单电池的电性能高。实验还考察了阴极的涂法，发现采用景德镇传统的橡皮制印章可以涂出较为均匀的阴极层。

## 6 经济分析

### 经济背景

本课题的研究结果将对 SOFC 阴极材料的制备建立可靠的实验与较为丰富的理论依据，为制备低成本、高性能以及稳定性能良好的中低温 SOFC 阴极材料提供技术支持，对推进中低温固体氧化物燃料电池的商业化进程具有比较重要的意义。

近30年来，燃料电池经过了碱性、磷酸、熔融碳酸盐与固体氧化物等几种类型的发展阶段，燃料电池的应用正在以极快的速度发展。在所有燃料电池中，碱性燃料电池发展的速度最为快速，它主要为空间任务，包括为航天飞机提供动力及饮用水。质子交换膜燃料电池已广泛作为交通动力与小型电源装置来应用；磷酸燃料电池作为中型电源应用已经进入了商业化阶段，是民用燃料电池的首选；熔融碳酸盐型燃料电池也已完成了工业试验阶段；而起步较晚的 SOFC 作为发电领域中最有应用前景的燃料电池，是未来大规模环境友好型发电站的优选对象。

### 国家能源战略需求中 SOFC 的地位

1. 努力提高火力发电的效率
2. 煤集中气化联合循环(IGCC)
3. 燃料电池 (SOFC)/燃气轮机联合发电(IGFC)
4. 发展可再生能源
5. 太阳能、风能、核能、生物质能

### 固体氧化物燃料电池(SOFC)的优势

1. 无运动部件，工作安静无噪音
2. 废气排放量少，环境友好型，绿色环保
3. 使用寿命长，无须进行充电
4. 长期稳定性好(全固态，无酸碱腐蚀性物质)
5. 无需贵金属， 成本低
6. 可使用多种燃料，如甲烷，酒精，煤气，沼气等，运行费用低
7. 主要原料为稀土，适合中国国情
8. 全固态结构（易管理，移动方便）

SOFC 已经在各行各业中的应用实践



然而应用到实际的工业生产中就不光要考虑到产品的性能,还要考虑到产品的成本,也就是要考虑到产品的商业价值。因此,我们要对其进行经济分析。

### 6.1 单位样品的原材料成本的核算

按配方的计量关系,现列出本课题所涉及到的原材料的成本:

表 6.1 原料质量、价格表  
Table 6.1 The quality and price of material

原料	原料的质量 (克)	价格 (元/千克)	所需价钱 (元/千克)
硝酸铁	8.32	4000	33.28
硝酸锶	7.68	2000	15.36
硝酸钴	0.67	6000	0.998
硝酸镧	1.92	10000	19.2
无水乙醇	10.75	200	2.15
总计	—	—	70.888

### 6.2 能耗、水电设备折旧

假设原料的损失为 5%,水电、人工费、折旧费、企业管理费等共占总费用的 10%,则对做出来的单电池来说:

原料成本=70.888 (元)

成本费=70.888 ÷ (1-5%) ÷ (1-10%) =82.91 (元)

### 6.3 税收与利润

假设一个单电池的销售价格为 120 元,所缴纳的利率为 17%,得:

税前利润: 120-82.91=37.09 元

缴纳税务: 37.09×0.17=6.31 元

税后利润: 37.09-6.31=30.78 元

## 致谢

本文是在导师罗凌虹教授的悉心指导下完成的。导师严谨的治学态度，渊博的学识，活跃的学术思想，谦虚、宽厚的为人风度，让我受益匪浅。

特别感谢导师们多日来在学业和生活上对我的关心和帮助。感谢罗凌虹教授、吴也凡教授、徐序博士在实验方面的指导，难忘与余辉、王岸杰、曹希文、胡志敏等学长学姐们在一起学习、生活所带来的欢乐与回忆。非常感谢罗凌虹教授、吴也凡教授在实验上的指导与鼓励。非常感谢实验室的孙良良老师、石纪军老师、程亮老师、黄祖志老师在实验中给予的帮助，使我实验能顺利的进行。感谢家人对我多年的支持。家人的理解与支持，使我在求知的道路上感到并且获得了更多的温暖与力量。在此，深深表达对家人的爱!同时感谢所有关心和帮助过我的人!

## 参考文献

- [1]衣宝廉.燃料电池—原理、技术、应用.北京:化学工业出版社, 2003
- [2]石井弘毅.燃料电池原理与应用.北京:科学出版社, 2002.
- [3]孙明涛, 大连海事大学, 2005.3, 博士学位论文.
- [4]黄端平, 徐庆, 陈文, 张枫.新型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料的研究  
陶瓷学报,  
Journal Of Ceramic, Vol.27, No.3Sep.2006.
- [5]衣宝廉.燃料电池—高效、环境友好的发电方式.化学工业出版社, 2000.
- [6]谢小风, 范姓河编译.燃料电池技术.北京:化学工业出版社.2004.
- [7]李瑛, 王林山.燃料电池.北京:冶金工业出版社, 2002.
- [8]黄振中, 中国的燃料电池技术.世界科技研究与发展.2002, 24(3):36-40.
- [9]荆波等.中温 SOFC 阴极材料 LaSrCoCuO 的制备及性能.吉林大学学报.Vol143,  
No.5sepZoos.
- [10]刘润茹, 许大鹏, 李霜, 吕哲, 薛燕峰, 王德涌, 苏文辉.smCo03 的固相合成及性质.  
吉林大学学报(理学版)Vol143No.5sep2005
- [11]Park S, Gorge RJ.2001.tape cast solid oxide fuel cell for the direct oxidation of hydrocarbons.Journal of the Electro chemical Society, 148(6):A443-A447