

研究简报

热压制备低温固体氧化物燃料电池的初步研究

高瑞峰¹ 毛宗强¹ 朱 斌² 彭冉冉¹ 杨立寨¹ 黄建兵¹

(¹ 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

² 皇家科技学院化工系 (KTH), 斯德哥尔摩 S-10044, 瑞典)

关键词 固体氧化物燃料电池 热压 质子导体 氧离子导体

中图分类号 TM 911.4

文献标识码 A

PRIMARY STUDY ON LOW TEMPERATURE SOLID OXIDE
FUEL CELL FABRICATED BY HOT-PRESSING

GAO Ruifeng¹, MAO Zongqiang¹, ZHU Bin²,
PENG Ranran¹, YANG Lizhai¹ and HUANG Jianbing¹

(¹ Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Department of Chemical Engineering & Technology,
Royal Institute of Technology (KTH), S 10044 Stockholm, Sweden)

Abstract The performance of low temperature solid oxide fuel cells fabricated by hot-pressing technology was studied at temperatures below 650 °C. The cells consisted of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-salt (Li₂CO₃ + Na₂CO₃) composite electrolyte, Ni anode, lithiated NiO cathode and Ni-net current collectors. For a reported cell here, the open-circuit voltages were 0.863 and 0.873 V, the measured maximum power densities were 0.615 and 0.743 mW · cm⁻² at 600 and 650 °C, respectively. In the best case, the OCV of hot-pressed fuel cell reached 1.006 V (650 °C) with higher performance. The performance is significantly improved compared to those fabricated by cold pressing.

Keywords solid oxide fuel cell, hot-pressing, proton conductor, oxygen ion conductor

引 言

固体氧化物燃料电池^[1] (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) 由于具有能量转化效率高, 不采用贵金属 (如铂等) 作催化剂, 可直接使用碳氢燃料, 易实现热-电联供或与燃气轮机组组成联合循环系统, 对环境友好, 可实现长寿命运行等优点受到人们越来越广泛的关注。

传统 SOFC 在近 1000 °C 的高温下操作, 其关

键材料——电极、双极板和电解质的选择受到极大限制, 制备和操作成本很高; 所发生的电极/电解质, 电极/双极板, 电极、双极板与高温密封胶的界面反应, 以及电极在高温下的烧结退化等都会降低电池的效率和稳定性。若将 SOFC 的工作温度降低到 500~700 °C (即, 开发中低温固体氧化物燃料电池), 既能保持 SOFC 的优点, 又能避免或减轻上述问题, 扩展电池材料的选择范围、提高电池运行的稳定性和可靠性, 降低电池系统的制造和

联系人: 毛宗强。第一作者: 高瑞峰, 男, 28 岁, 博士研究生。

基金项目: 国家科技部氢能“973”项目 (No. G2000026410) 资助。

Corresponding author: Prof. MAO Zongqiang. E-mail: maozq@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by 973 project of Ministry of Science and Technology of China (No. G2000026410).

运行成本. 开发中低温固体氧化物燃料电池, 关键问题是在降低工作温度的情况下减小固体电解质隔膜电阻和提高电极的催化活性.

SOFC 的电解质材料可以是氧离子导体, 质子导体^[2], 或质子-氧离子混合导体^[3~5]. 本文采用高离子电导率的新型电解质材料^[4] (质子-氧离子混合导体) 和热压工艺制备工作温度在 500~650 °C 间的平板式低温 SOFC 单电池 (Positive Electrode / Electrolyte / Negative Electrode Plate, PEN).

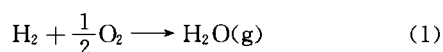
1 实 验

电解质材料为 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -Salt ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), 其制备参见文献 [4]. 阳极材料为 Ni, 阴极材料为锂化的 NiO. 选用镍网 (孔径 4 mm) 作为阳极侧和阴极侧的集流体. 依次将镍网、复合阳极粉料 (阳极和电解质按 1:1 体积比混合)、电解质粉料、复合阴极粉料 (阴极和电解质按 1:1 体积比混合)、镍网置于石墨模具内, 在 High Multi 5000 型多功能热压炉内制备 PEN (直径为 20 mm, 厚 1.5 mm). 热压温度为 550~650 °C, 热压压强为 30~60 MPa, 保温时间为 1 h. 对 PEN, 使用 CY-S4 燃料电池测试仪测试其伏-安曲线与功率密度曲线. 所得典型单电池性能如图 1 所示 (氢气流量为 $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流量为 $1400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应气压强为 0.1 MPa). 由图 1 可知, 该 PEN 在 600 °C 时的开路电压为 0.863 V, 最大输出功率密度为 $0.615 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在 650 °C 时的开路电压为 0.873 V, 最大输出功率密度为 $0.743 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2 讨 论

2.1 开路电压

对化学反应



计算^[6]其在 650 °C 时的标准电动势 $E^\ominus$ 为 1.0194 V. 图 1 中单电池在 650 °C 时的开路电压为 0.873 V, 低于此温度下的理论电动势, 主要是制备工艺造成的. 事实上, 实验中曾获得最好的燃料电池性能为开路电压是 1.006 V (650 °C), 最大输出功率密度达 $1.012 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 但由于其性能不及图 1 报道的电池性能稳定, 所以不作为典型例子报道. 实验数据表明, 应用热压工艺完全有潜力提高低温固体氧化物燃料电池性能及其稳定性. 此外, 发展新型具有高催化活性的阴极材料, 优化多孔气体扩散电极的制备工艺, 可以进一步改善电池的性能.

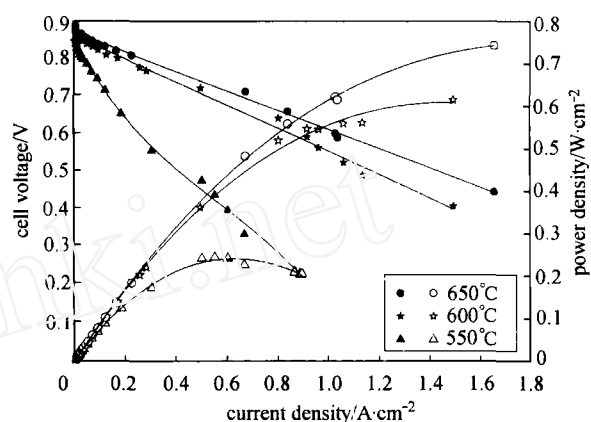


Fig. 1 Cell voltages (solid symbols) and power densities (empty symbols) as a function of current densities for a OFC fabricated by hot-pressing with Ni-SDC composite anode, SDC-Salt electrolyte, and lithiated NiO-SDC composite cathode (Hydrogen was used as fuel, and air as oxidant)

2.2 最大输出功率密度

将本实验的最大输出功率密度值与 MCFC、IT-SOFC 的数据进行比较, 列于表 1.

从功率密度值的比较中可知, 本实验制备的单电池性能很好, 优于 MCFC 和已报道的 LT-SOFC 的性能, 可与采用 YSZ 薄膜化技术制备的 IT-SOFC^[8] 相媲美.

Table 1 Comparison of maximal power density of different fuel cells at 650 °C

Type	Anode	Electrolyte	Cathode	Fuel	Fabrication	Maximal power density / $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	References
IT-SOFC	Ni-LDC40	LSGM	SCF	$\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$	cold-pressing	0.270	[7]
IT-SOFC	Ni-YSZ	YSZ	LSM	H_2	film	0.820	[8]
LT-SOFC	Ni-SDC	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	LSCF	H_2	cold-pressing	0.580	[9]
MCFC	Ni-Cr	Carbonate	LiCoO_2	H_2 (0.9 MPa)	hot-pressing	0.290	[10]
LT-SOFC	Ni-SDC	SDC-Salt	lithiated NiO	H_2 (0.1 MPa)	hot-pressing	0.743	this study

2.3 与无压烧结的对比

依次将镍网、复合阳极粉料、电解质粉料、复合阴极粉料、镍网置于钢模内,在 60 MPa 下压制成型(未加黏结剂),而后置于马弗炉内于 600 °C 烧结,随炉冷却,发现此无压烧结的试样的镍网与 PEN 间未实现紧密结合,很松散,即此无压烧结工艺未能实现镍网与 PEN 的结合,造成燃料电池的电极极化损失严重。通常,无压烧结制备的单电池(未加集流体),其最大输出功率密度在 $0.25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右(600 °C)。与此对比,使用 60 MPa、600 °C 的热压工艺,可实现镍网与 PEN 的完美结合,降低单电池的欧姆极化,提高电池性能。

3 结 论

使用高离子电导率的复合电解质,应用热压工艺制备高性能的低温固体氧化物燃料电池是可行的。把热压工艺与高催化活性的阴极材料、优化的电极微结构、薄膜技术等方法相结合,有很大的潜力进一步提高电池性能。

致谢:感谢中国科学院过程工程研究所朱庆山研究员和谢朝晖副研究员的诚挚帮助与合作。

References

- 1 Zhu Bin, Mao Zongqiang. Intermediate and Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. In: Proceedings of the 3rd Sino-Swedish ILTSOFC Workshop. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology (KTH), 2004
- 2 Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, Tanaka M. Prospect of Hydrogen Technology Using Proton-conducting Ceramics. *Solid State Ionics*, 2004, **168**: 299—310
- 3 Zhu Bin. Proton and Oxygen Ion-mixed-conducting Ceramic Composites and Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2001, **145**: 371—380
- 4 Zhu B, Yang X, Xu J, Zhu Z, Ji S, Sun M, Sun J. Innovative Low Temperature SOFCs and Advanced Materials. *Journal of Power Sources*, 2003, **118**: 47—53
- 5 Zhu Bin. Functional Ceria-salt-composite Materials for Advanced ITSOFC Applications. *Journal of Power Sources*, 2003, **114**: 1—9
- 6 Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1993
- 7 Huang K, Wan J, Goodenough J. Increasing Power Density of LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cells Using New Anode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148** (7): A788—A794
- 8 Kim J, Virkar A, Fung K, Mehta K, Singhal S. Polarization Effects in Intermediate Temperature Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, **146** (1): 69—78
- 9 Xia C, Lang Y, Meng G. Recent Advances to the Development of Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*, 2004, **4** (1—2): 41—47
- 10 Lin Huaxin (林化新), Yi Baolian (衣宝廉), Zhou Li (周利), et al. Study on Properties of LiCoO_2 Cathode for Molten Carbonate Fuel Cell. *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术), 2002, **26**: 351