

# 2015 届硕士学位论文

# 煤层气固体氧化物燃料电池 发电性能研究

- 作者姓名 王 伟
- 指导教师 李思殿 教 授
- **学科专业** 无机化学
- 研究方向 能源材料化学
- 培养单位 分子科学研究所
- **学习年限** 2012 年 9 月至 2015 年 6 月

二〇一五年六月

# 山西大学

2015 届硕士学位论文

# 煤层气固体氧化物燃料电池 发电性能研究

- 作者姓名 王 伟
- 指导教师 李思殿 教 授
- **学科专业** 无机化学
- 研究方向 能源材料化学
- 培养单位 分子科学研究所
- **学习年限** 2012年9月至2015年6月

二O一五年六月

# Thesis for Master's degree, Shanxi University, 2015

# Investigations on the Power Generation Properties of CBM–SOFC

Student Name	Wei Wang
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Energy materials chemistry
Department	Institute Of Molecular Science
Research Duration	2012.09-2015.06

June, 2015

中 文 摘 要	I
ABSTRACT	I
第一章 煤层气概述	1
1.1 引言	1
1.2 煤层气与常规天然气的区别	1
1.3 煤层气分类	2
1.4 煤层气液化	2
1.5 煤层气的主要用途	3
1.5.1 煤层气用作燃料	3
1.5.2 煤层气用作化工原料	4
1.5.3 煤层气制氢及用作燃料电池燃料	4
1.6 煤层气发电简介	5
第二章 固体氧化物燃料电池概述	7
2.1 燃料电池简介	7
2.2 固体氧化物燃料电池的特点	8
2.3 固体氧化物燃料电池的工作原理	9
2.4 SOFC 电池材料	10
2.4.1 阳极材料	11
2.4.1.1 Ni 基金属陶瓷复合材料	11
2.4.1.2 Cu 基金属陶瓷复合材料	13
2.4.1.3 CeO2 基金属陶瓷复合材料	13
2.4.1.4 钙钛矿基阳极	14
2.4.2 电解质材料	15
2.4.2.1 ZrO2基电解质	15
2.4.2.2 CeO2基电解质	15
2.4.2.3 LaGaO3基电解质	16
2.4.3 阴极材料	16
2.4.3.1 掺杂的 LaMnO3 类阴极材料	17
2.4.3.2 掺杂的 LaCoO3 类阴极材料	17
2.4.4 连接材料	17

# 目 录

2.5 固体氧化物燃料电池的燃料类型	
2.5.1 传统燃料 H <sub>2</sub>	
2.5.2 碳氢燃料	
2.5.3 CO 燃料	19
2.6 本论文的立题意义研究内容	19
第三章 实验部分	21
3.1 实验用品	21
3.1.1 实验材料	21
3.1.2 实验仪器与设备	21
3.2 粉体的合成	22
3.2.1 溶胶-凝胶法	22
3.2.2 甘氨酸燃烧法	24
3.3 单电池的制备	25
3.3.1 干压-共烧结法制备单电池	25
3.3.2 流延-喷涂法制备单电池	25
3.4 研究和表征方法	26
3.4.1 X 射线衍射(XRD)	26
3.4.2 环境扫描电子显微镜(ESEM)	26
3.4.3 气象色谱分析(GC)	26
3.4.4 氧气程序升温氧化(O <sub>2</sub> -TPO)及催化性能测试	27
3.4.5 电化学性能测试	27
第四章 煤层气固体氧化物燃料电池的发电性能研究	
4.1 引言	29
4.2 实验部分	
4.2.1 原料气的采集及分析	
4.2.2 实验装置及系统	
4.2.3 阳极催化活性评价	
4.3 结果与讨论	
4.3.1 催化性能测试	
4.3.2 电池性能测试	35
4.3.3 电池稳定性测试	40

4.4 本章小结	43
第五章 结论与展望	45
5.1 结论	45
5.2 展望	45
参考文献	47
附录──硼氧化物 B <sub>6</sub> O <sub>4</sub> 的几何与电子结构	55
攻读学位期间取得的研究成果	65
致谢	66
个人简况及联系方式	68
承 诺 书	69
学位论文使用授权声明	70

Chinse Abstract I
ABSTRACTI
Chapter 1 Introduction of coal-bed methane (CBM)1
1.1 Introduction1
1.2 The difference between the CBM and conventional natural gas1
1.3 CBM classification2
1.4 CBM Liquefaction2
1.5 The main purpose of the CBM
1.5.1 CBM is used as fuel
1.5.2 CBM is used as chemical materials4
1.5.3 CBM is used as fule of SOFC and produce hydrogen4
1.6 Introduction of CBM power generation5
Chapter 2 Introduction of solid oxide fuel cell (SOFC)7
2.1 Introduction of SOFC7
2.2 The characteristics of SOFC
2.3 The working principle of SOFC
2.4 SOFC battery material10
2.4.1 Anode material
2.4.1.1 Ni-based ceramic composite materials11
2.4.1.2 Cu-based ceramic composite materials
2.4.1.3CeO <sub>2</sub> -based ceramic composite materials13
2.4.1.4 Perovskite anode
2.4.2 Electrolyte material
2.4.2.1 ZrO <sub>2</sub> base electrolytes15
2.4.2.2 CeO <sub>2</sub> based electrolytes15
2.4.2.3 LaGaO <sub>3</sub> based electrolytes16
2.4.3 Cathode material16
2.4.3.1 LaMnO <sub>3</sub> doped athode materials17
$2.4.3.2 \text{ LaCoO}_3$ doped athode materials
2.4.4 Jointing materials

2.5 Fuel types of SOFC	
2.5.1 Conventional fuel H <sub>2</sub>	
2.5.2 Hydrocarbon fuel	
2.5.3 CO fuel	19
2.6 Signification and research content of the paper	19
Chapter 3 Experimental section	21
3.1 Lab supplies	
3.1.1 Experimental materials	21
3.1.2 Experimental apparatus and equipment	
3.2 The synthesis of powder	
3.2.1 Sol-gel method	
3.2.2 Glycine combustion method	
3.3 The preparation of single battery	
3.3.1 The preparation by dry pressure and sintering process	
3.3.2 The preparation by stretch film - spraying method	
3.4 Research and characterization methods	
3.4.1 X-ray diffraction (XRD)	
3.4.2 Environmental scanning electron microscope (ESEM)	
3.4.3 The meteorological chromatographic (GC)	
3.4.4 Oxygen temperature programmed oxidation (O <sub>2</sub> -TPO)	and catalytic
performance testing	
3.4.5 Electrochemical performance test	
Chapter 4 Power generation performance study of CBM-SOFC	
4.1 Introduction	
4.2 Experiments	
4.2.1 Collection and analysis of feed gas	
4.2.2 Experimental equipments and system	
4.2.3 Anodic catalytic activity evaluation	
4.3 Results and discussion	
4.3.1 The catalytic performance test	
4.3.2 Battery performance test	

4.3.3 Battery stability test	40
4.4 Conclusion of this chapter	43
Chapter 5 Conclusion and prospect	45
5.1 Conclusion	45
5.2 Outlook	45
References	47
	6 D • I I 4
Supplement—The electronic and structure characteristi	c of Boron oxide cluster
B6O4	c of Boron oxide cluster
B6O4 Research achievements	c of Boron oxide cluster 55 65
Supplement—The electronic and structure characteristi B6O4 Research achievements Acknowledgment	c of Boron oxide cluster 55 65 66
Supplement—The electronic and structure characteristi B6O4 Research achievements Acknowledgment Personal profiles	c of Boron oxide cluster 55 65 66 68
Supplement—The electronic and structure characteristi B6O4 Research achievements Acknowledgment Personal profiles Letter of commitment	c of Boron oxide cluster 

# 中文摘要

煤层气是山西的优势资源,研究开发高效洁净的煤层气利用技术,对山西的产业升级和可持续发展具有重要意义。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效洁净的发电装置。镍基陶瓷复合阳极由于其高电化学活性、高电子电导、稳定性好、价格低廉等优点,迄今仍是最常用的阳极材料。然而,当使用碳氢燃料时,阳极积碳导致电池性能迅速衰竭,是煤层气等碳氢燃料 SOFC 面临的一个严重挑战。

经过我们实地考察,走访了山西的一些煤层气开采生产集团,发现目前在实际 生产中,30%以下的煤层气不能被很好地利用,绝大部分都已经稀释排空处理,这样 不仅造成了环境的污染,温室效应的增加,还极大地浪费了宝贵的资源。

本论文针对这种现状,结合固体氧化物燃料电池的新技术,尝试探索出一条针 对低浓度煤层气有效利用的新方法。我们通过研究发现,在以 25%空气配比的煤层 气为燃料时,SOFC 电池表现出了很好的化学催化性能和电化学操作稳定性。其中, 在 850℃下,化学催化过程中 CH4 的转化率达到了 99%以上;电化学稳定性操作方 面,在 850℃下,电池也能够连续运行 168h 保持性能基本稳定。同时,无论是化学 催化过程还是电化学稳定性操作过程,都没有积碳产生。因此,我们相信,低浓度(≪ 30%)煤层气有可以直接作为固体氧化物燃料电池的燃料进行使用的价值,在这方面, 我们还有很多的工作需要进一步探讨。

关键词:低浓度煤层气;固体氧化物燃料电池;电化学稳定性

I

# ABSTRACT

Shanxi Province is rich in Coal-bed methane (CBM) resources . In order to promote industrial upgrading and achieve sustainable development, it is significant to study how to use the CBM through an clean and efficient way. Solid oxide fuel cell (SOFC) is an efficient and clean power generation device. So far, the nickel-based composite anode is widely used in the world because of its high electrochemically active, high electronic conductivity, good stability, low price and other merits. However, when we use hydrocarbon as the fuel, it is easy to form the carbon formation on the anode, then lead to the battery performance induced. The problem is a big challenge in hydrocarbon SOFC, such as the CBM SOFC.

After our investigation on some CBM exploration and production corporations of Shanxi Province, we found out that the enterprise did not use the methane's concentration of CBM less than 30% efficient. All of them have been discharged into air after dilution. So not only the environment is polluted and increase the greenhouse effect, but also the precious resource be. wasted greatly

In this thesis, we present a new strategy by combining the new technology of SOFC, so that we can find a new way to use the low concentration CBM efficient. Through our research, we found that the CBM SOFC showed a good performance in chemical catalytic properties and electrochemical stability by use 25% ratio of CBM as the fuel. Under 850°C, the conversion rate of CH<sub>4</sub> reached more than 99% in the chemical catalytic process. On the electrochemical stable operations, the CBM SOFC could also run for 168h with stable performance under 850°C. At the same time, whether chemical catalytic process or electrochemical stability operation, there is not carbon deposition. Hence, the low concentration (30%) CBM had the value to use as the fuel of SOFC. We still have a lot of work to do in this direction.

**Key words**: Low concentration of CBM; Solid oxide fuel cell (SOFC); electrochemical stability

# 第一章 煤层气概述

# 1.1 引言

煤层气(Coal bed methane, CBM),俗称"瓦斯",主要成分是甲烷,存于煤矿的煤层中,是与煤伴生、共生的气体资源,属非常规天然气<sup>[1]</sup>。由于我国的煤炭储藏量大,所以与煤相伴而生的煤层气资源也很丰富。我国的煤层气资源约占世界总量的13%,在全世界位列第三位,仅次于俄罗斯和加拿大。

山西沁水盆地,占地面积只有 2.7 万平方公里的地下却蕴藏了占全国总量 10.8% 的煤层气。根据中国能源局的规划,明确表示要把沁水盆地和鄂尔多斯盆地东缘一 起建成全国最大的两个煤层气产业化基地。晋城,位于沁水盆地的东侧,拥有国内 最具开发潜力的煤层气气田。据统计数字显示,晋城煤层气主要分布于沁水和阳城 两县,并且全市用于煤层气开采利用的资金高达 300 多亿元,目前有地面抽采井 7000 多口,年抽采量 40 亿立方米。

我国从 1965 年开始研究煤层气,但真正开始开发和实验,是在受到美国成功开 发煤层气的刺激之下,于 1996 年成立了中联煤层气公司。直到今天,我们国家也都 处在煤层气商业开发的初级阶段,距离年开采 500 亿方的产业成熟期还有很大的距 离。

在我国实施产业升级和调整能源结构,实施能源体制改革的大背景下,我国的 油气资源的需求量会越来越大,而公开数据显示出我国近年来进口天然气量不断增 大,根据专家预测,随着中国经济的发展,到 2020 年,我国天然气的消费量将会达 到 3800 亿方,而届时我国常规天然气的产量预测仅为 2000 亿立方,这中间还有着 1800 亿方的缺口。因此,开发煤层气等非常规气体资源,对于我国经济发展有着十 分重要的意义。

当前,我国在发展过程中面临包括能源安全以及环境保护和应对气候变化等多 重压力,加快气类资源的产业发展是大势所趋。煤层气是非常规天然气资源,开发 利用好煤层气,既能节能减排,也能有助于我国减少对进口天然气的依赖程度。

因此,对于我国目前的国情来讲,开发利用好煤层气不仅对环境的改善作用不 言而喻,而且对我们能源结构的调整也会产生重大影响。这对于我国未来的发展, 有着十分重要的意义。

1.2 煤层气与常规天然气的区别

煤层气作为一种非常规天然气,是一种清洁的能源,它不仅对环境友好,而且

热值也很高,可以作为常规天然气最可靠的补充和替代能源,用来为工业和民用等 提供重要的能源来源。煤层气和常规的天然气相比,两者之间有一些相同的地方, 也有一些不一样的地方。从特点上来说,他们的气体成分都大体相同,主要都是由 甲烷组成,高纯度的煤层气甲烷含量可以达到 95%以上,可以和天然气一起作为优 质能源和化工原料来混输混用;但二者在微量气体杂质方面以及地下存在方式和产 量曲线方面还存在着不同。天然气的微量杂质中包含二以上的重烃,在地下主要以 游离气体状态存在于砂岩或灰岩中,并且天然气一般初期产量高但周期短,一般为 8 年左右;相比之下煤层气不含 C<sub>2</sub>以上的重烃,在地下主要以大分子团的状态吸附在 煤层中,开采初期产量低但生产周期长,能够达到 20 年左右。

# 1.3 煤层气分类

我们按照煤层气的来源,将其分为以下四类。

名称	来源	特征
原始煤层煤层气	原始煤层,地面开发	甲烷浓度>95%,生产期长
煤矿区煤层气	生产矿井, 采空区	甲烷浓度>90%,生产期短
采动区煤层气	生产矿井	甲烷浓度>20%-80%
矿井通风瓦斯	生产矿井	甲烷浓度1%左右,量非常巨大

表 1.1 煤层气的分类

值得注意的是,在矿井通风瓦斯来源于生产矿井中,这一部分包括一些开采效 益不大的低浓度煤层气,经稀释后均通风排出,甲烷浓度在1%左右并且量非常巨大。

煤层气按开采过程又可以分为三种:

(1) 井前气 CBM: 还没有开采过的煤矿,先采气,后采矿

(2) 井中气 CSM: 在开采过程中从煤矿中散发出来的煤层气

(3) 井后气 CMM: 煤矿开采完后,从报废的弃矿中散发出的煤层气

1.4 煤层气液化

我们课题组实地考察了山西易高煤层气有限公司,通过走访了解了企业液化煤 层气的过程。煤层气的液化是在一个低温的环境下,在原料气经除杂脱硫等操作之 后,进入到换热系统进行低温冷冻循环,待气体冷却到-162℃左右就会液化,液化后的 LCBM 随后进入到低温常压的储罐内储存,然后再将储罐内的 LCBM 加压后装入 LNG(Liquefied Natural Gas)运输槽车,最后运送至各地客户。



图 1.1 LCBM 工艺流程图

# 1.5 煤层气的主要用途

煤层气作为一种气体资源,它的用途可谓非常广泛,不仅能够作为不同居民的 生活燃料和工业部门的工业燃料,还能为汽车提供车用燃料,最重要的是,它还能 作为重要的化工原料,促进工业发展。从资源热值的比较来看,1m<sup>3</sup>煤层气大约分别 相当于 1300 克标准煤,1 千克燃油,3 立方米的水煤气,800 克的液化石油气,1.2 公升左右的汽油,1 公升柴油,并能发 9.5°电<sup>[2]</sup>。市场目前对于煤层气的消费,主 要还是定位于作为常规天然气的补充及煤炭、水煤气还有液化石油气和重油等燃料 的替代。

# 1.5.1 煤层气用作燃料

煤层气作为燃料主要是面向一般居民和工业炉。在生产过程中,一般井下抽放 系统回收的中、低浓度煤层气都可以就近为居民生活提供炊事用气。高浓度可以采 用管道和运输槽车运送给远处的客户使用。

煤层气还可用于汽车用 CNG(Compressed Natural Gas)的燃气。能作为汽车用 CNG 的燃气,必须符合一定的要求,这其中最重要的是甲烷的体积分数须达到

90%-100%。目前开采出来的高浓度煤成气中,甲烷的体积分数都占绝大多数,即使浓度稍低一点的煤层气,浓缩以后其甲烷的体积分数也可以达到 95%以上。因此,选用煤层气代替汽油作为汽车用 CNG,就可以在减轻对环境的污染的同时,还降低了燃烧所产生的排放,而且价格还会比汽油更合理。

# 1.5.2 煤层气用作化工原料

煤层气作为化工原料<sup>[2]</sup>,可以用来生产合成气,也可以用来生产合成氨以及生产 甲醇及其新型下游产品烯烃、二甲醚等。除此之外,煤层气也可以用来生产合成油, 并且随着我国聚酯产业的快速发展,未来用煤层气为原料制乙二醇技术将非常具有 吸引力。总之,煤层气作为化工原料,有着巨大的商业开采价值。

### 1.5.3 煤层气制氢及用作燃料电池燃料

氢气作为燃料,它的燃烧率很高,而且燃烧产物为水,所以对环境无害,这让 人们都期待氢能可以作为可以普及的能源供人类使用。目前,常规大规模制氢的手 段主要还是通过化石燃料转化,以及电解水制氢等;其中,我们在考虑选用化石燃 料制氢的原料中,就会自然考虑到富含 CH<sub>4</sub> 的天然气、煤层气,它们也因为自己独 特的优势,成为化石燃料转化制氢的最有力竞争者<sup>[2]</sup>。



图 1.2 煤层气预处理流程图

固体氧化物燃料电池(SOFC)目前在全世界各个国家都已成为十分活跃的研究领域,其主要燃料包括传统燃料 H<sub>2</sub>,以及碳氢化合物,其中,煤层气因为富含高浓度的甲烷而成为 SOFC 的理想原料。但是,刚开采出的煤层气因为长期和煤伴生,会带有一部分杂质,所以要先对煤层气进行预处理,工业中对煤层气预处理的过程如图 1.2 所示。为达到作为 SOFC 燃料的目的,需要除掉其中可能对 SOFC 电池产生

影响的杂质及污染物质,其中要求一些卤素元素和硫的质量分数要小于 3×10<sup>-6</sup>。经 过科学工作者的大量实验表明, CH<sub>4</sub> 作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的燃料具有很 好的发展前景,但目前还有很多的实际困难需要进一步解决<sup>[3]</sup>。在后面的章节中,我 们还会对这一部分内容再做详细讨论。

# 1.6 煤层气发电简介

由于煤层气同空气混合时会有爆炸的危险(甲烷体积占比 5%-16%),而煤层气在 开采过程中又可以从任何可能的裂缝和断层中挥发到空气中,所以煤层气的安全合 理开发和利用一直是一个和深井煤矿开采过程相伴而生的严重问题。目前,企业利 用煤层气发电的主要途径还是通过内燃机发电<sup>[4]</sup>。

我们通过对晋煤集团下属的矿区和寺河瓦斯发电站进行实地考察,了解了煤矿 对煤层气的开采与利用的现状。由于井前气 (CBM)以及井后气(CMM)的成分 能够保持相对稳定,所以在实际中内燃机多以这两种气作为燃气使用。而对于正在 开采过程中的煤矿而言,它散发出来的井中气(CSM),成分有可能会出现大的波动, 起初并不适合做内燃机的燃料。然而,在工程师针对这种情况对燃料内燃机做了相 应的改动后,使得内燃机对燃气热值的适应范围更大,也让更大浓度范围的煤层气 可作为内燃机的燃料来使用。

对于传统的大型火力发电站,目前都是采用先集中发电再由电网输送给用户的 模式,这样以来就伴随着产生了发电不灵活、不能根据用户需求随意调整用电负荷 等问题,并且锅炉及汽轮的正常运转还有远距离的运输都要消耗大量的能量。从能 量转化角度来讲,传统的火力发电技术的能源转化途径是化学能→热能→机械能→ 电能,并且能量转化效率会受到卡诺循环的限制,如图 1.3 所示,所以能量转化效率 一般低于 40%。而燃料电池在发电的过程中,无需经历燃烧和传动的过程,这就使 得它的能量转化效率不受卡诺循环的限制,因此可以实现分布式家庭发电,从而免 去长距离运输带来的损耗,故能量的转化效率一般都在 60% 以上。又由于燃料电池 具备低 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO 、粉尘排放和低噪音等优点,因此它对环境也特别友好。所 以,它被视为目前最被期待的洁净发电技术,未来将有着广泛的应用前景。

目前企业在对煤层气的利用中,依然存在不少问题。比如对低浓度煤层气的使 用率,在井后气的处理中,对于甲烷浓度低于 30%的矿井,大部分企业都选择了稀 释排空处理,这样就造成了环境的污染以及温室效应的增加,还造成了资源的极大 浪费。针对这种情况,我们期待结合新的固体氧化物燃料电池技术,探索出一种高

效利用煤层气的新方法。



图 1.3 卡诺循环原理图

# 第二章 固体氧化物燃料电池概述

# 2.1 燃料电池简介

能源和环境问题始终是现代社会可持续发展的重大课题。为了能够保证人类社 会拥有持续的能源供应和未来和谐的生活及生态环境,近几十年来,人们不断在追 求开发新的能源和对利用能源技术的创新,这对我们未来寻找出新的替代能源有着 重要的意义。想要开发并利用一些新型能源,就必须想办法依靠先进的能源科技。 60 年代起逐渐走入人们视线的燃料电池技术,被研究者认为是继水利、火力、核能 发电技术后的第四类新型发电技术,它采用电化学反应的方式直接把燃料中的化学 能转换为电能,将燃料利用效率提高将近一倍左右,它的高效率,低污染以及选址 方便灵活,建厂时间短等优势也被大家所认可,同时也被寄予了有效解决当今社会 能源危机的厚望<sup>[5-7]</sup>。

1839年,世界上第一台和燃料电池相关的装置由英国的 W.G.Grove 向人们展示, 但限于当时人们的认知及科学技术水平,这一原理并没有被重视;到了 1959年,人 们开发出了以燃料电池作为动力来源的 5kW 叉车;二十世纪 60 年代初,由于高新 技术的迫切需要,研究者们开发了以液氢和液氧为燃料的小型燃料电池;到了 1965 年和 1967年,燃料电池因为被成功地应用于 Gemini 和 Apollo 的登月飞船中主电源 的电池系统而被人们所熟知;上个世纪 70 年代后,能源和环境问题凸显,使得世界 各国对燃料电池的研发更加重视。从此,燃料电池的研发在世界范围内开始展开, 近二、三十年以来,作为洁净、无污染的新能源利用技术,都已在各个领域得到了 广泛的应用<sup>[8]</sup>。

我国燃料电池的发展前后经历了两次热潮,起步于 50 年代的燃料电池研究,以 大连化物所为代表的科研单位在 70 年代出现了第一次研究热潮;到了 90 年代初又 掀起了第二次研究热潮。通过长时间的探索尝试,我国科学家在燃料电池的基础研 究方面也取得了很大的进展,但由于投入资金有限等多方面原因,我国燃料电池的 整体水平与国外发达国家还存着非常明显的差距。

燃料电池有很多种类,而且关于它的分类也有很多。我们可以根据电池的工作 温度或者根据燃料类型的不同来分类,也可以按照电解质的类型来进行分类。目前 最常用的是按照电解质类型的不同来化分燃料电池,如表 2.1 所示,我们根据电解质 材料和操作温度的不同,可以将其分为以下几类<sup>[9-12]</sup>:质子交换膜燃料电池(简称

PEMFC)、碱性燃料电池(简称 AFC)、磷酸盐酸性燃料电池(简称 PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(简称 MCFC)、直接甲醇燃料电池(简称 DMFC)、固体氧化物燃料电池(简称 SOFC)等。这六种类型的燃料电池虽然基于相同的电化学原理,但由于使用的电解质各不相同,从而具有不同的工作温度区间以及各自的性能特点。例如,在低温工作中的 PEMFCs 中,需要采用以氢气为主要成分的混合气体为燃料<sup>[13]</sup>。高温运行的 SOFC 以其全固态结构、燃料适用面广、无需贵金属催化剂、高能量效率等突出的优点被认为是最有前景的发电系统,得到了全世界各国科学家的广泛重视和研究。

项目	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	PEMFC
电解质/状态	KOH/液	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /液	(Li, K) CO <sub>3</sub> /液	掺杂氧化锆(铈)/固	全氟磺酸膜/固
导电离子	OH-	H-	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	H+
工作温度	50~200℃	100~200°C	650~700℃	800~1000℃	室温~100℃
燃料	纯氢	重整气	净化煤气、天然 气、重整气	净化煤气、天然气、 重整气	纯氢
氧化剂	纯氧	空气	空气	空气	空气
能量密度	低	低	低	高	高
技术状态	高度发展	成熟需降低成本	中试产业化需完善	国外中式国内实验室	成熟但需降成本
应用领域	航天、地面特 殊	,特殊用途、区域供 电	取代火电、分散 式发电	取代火电、分散式发电, 汽车辅助电源等	、电动汽车、移动电 源、潜艇、军用等

表 2.1 几种燃料电池的比较

# 2.2 固体氧化物燃料电池的特点

固体氧化物燃料电池采用固体氧化物作为电解质,除了高效、环境友好的特点外,它还有其它燃料电池所不具备的优点<sup>[14]</sup>:

(1) 采用全固态的电池结构,从而避免了液态电极腐蚀和电解质液泄露等问题。同时,

由于全固态结构, 电池元件更适合模块化设计, 规模可大可小;

- (2) 由于 SOFC 的工作温度在一个比较高的区间,这使得电极反应过程相当迅速,不用像质子交换膜燃料电池那样,采用贵金属电极和催化剂,因此电池的成本也较低;
- (3)燃料适用范围广,氢气,天然气,煤层气以及甲醇、汽油等都能作为它的燃料, 这大大增加了其燃料的来源,同时降低了发电成本。
- (4) 在我国,发展 SOFC 还有着独特的优势。因为我国的稀土资源非常丰富,而 SOFC 的部件大部分都以稀土氧化物作为原料,这样开发 SOFC 可以有效带动稀土资源的开发,有利于发挥我国的资源优势。
- (5) 污染气体(NO<sub>X</sub>、SO<sub>X</sub>) 排放较低,并且不存在噪声污染,且使用寿命长。

# 2.3 固体氧化物燃料电池的工作原理

固体氧化物燃料电池(SOFC)单电池成三明治结构(Positive-Pole, Electrolyte and Negative-Pole, PEN),它的基本组成部分是多孔的阴极,多孔的阳极以及中间致密的电解质。SOFC工作时,阳极侧通入燃料,主要是H<sub>2</sub>、CO、碳氢化合物等还原性气体,燃料气体在阳极上发生氧化反应,所以阳极又叫做"燃料电极"。阴极侧则通入空气或者氧气,所以阴极又叫做"空气电极",氧化剂(主要是氧气)在阴极上发生还原反应。致密的电解质一般是离子导体固体材料,它提供了氧离子传输通道,同时又起着分离燃料气和空气的作用。而多孔的阴、阳两极则是气体催化裂解并且扩散以及传输电流的主要场所。

根据 SOFC 电解质的导体类型不同,可将其分为氧离子导电型 SOFC(O<sup>2-</sup>—SOFC)和质子导电型 SOFC(H<sup>+</sup>—SOFC)<sup>[15,16]</sup>,图 2.1 给出了他们各自的工作原理示意图。在O<sup>2</sup>-SOFC 的进程中,氧分子首先在阴极被活化,然后得到从阳极传输过来的电子被还原成氧离子,氧离子随后从阴极经电解质的离子传导到达阳极,与阳极侧的燃料发生氧化反应失去电子,这样就形成了电流的回路,从而产生电能。而对于 H<sup>+</sup>—SOFC 来说,其工作时,氢在阳极的催化下,发生氧化反应失去电子,变成氢质子,氢质子在氢浓度梯度的驱动下,经过电解质到达阴极,与氧气发生反应得到电子,构成回路,实现对外供电<sup>[16]</sup>。与 O<sup>2</sup>—SOFC 相比,H<sup>+</sup>—SOFC 在许多方面都具备优势,比如其具有较低的离子传导活化能,更高的电池理论效率,另外水在阴极生成而避免了对燃料气的稀释问题等,因而人们普遍认为 H<sup>+</sup>—SOFC 相对于 O<sup>2</sup>—SOFC 更适合在低温操作。但是目前对于 H<sup>+</sup>—SOFC 的研究仅限于实验室的基础研究,而广泛

研究和实际应用的都是 O<sup>2-</sup>—SOFC。

以 O<sup>2</sup>-SOFC 为例,我们对以 H<sub>2</sub> 为燃料的 SOFC 阴阳极可能发生的反应进行描述。当在阳极侧通入燃料气氢气的时候,氢气就从阳极向里扩散到达内部并吸附在阳极表面,随后迁移到阳极和电解质的活性界面上。于此同时,阴极侧的氧分子也被阴极的多孔结构表面所吸附并在其中发生扩散,最后在阴极材料的催化作用下,氧分子在转变为 O<sup>2</sup>之后迁移到阴极和电解质接触形成的三相界面上,在氧浓度梯度和电位差的作用下,进入电解质并通过氧空位发生定向跃迁,从而到达电解质与阳极的三相界面,与吸附的 H<sub>2</sub>发生反应,所产生的电子通过外电路又回到阴极继续与O<sub>2</sub>发生反应。电池的电极反应为:

阳极反应:	$2H_2 + 0^{2-} = H_2 0 + 2e^{-}$	(1-1)
阴极反应:	$0^{2-} + 4e^- = 20^{2-}$	(1-2)
电池反应:	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	(1-3)



图 2.1 SOFC 工作原理示意图: (a) O<sup>2-</sup>-SOFC and (b) H<sup>+</sup>-SOFC

这就是一个完整的反应过程,伴随着反应,回路中不断的产生电流,从而实现了能量的转化和对外供电。

# 2.4 SOFC 电池材料

阳极、电解质、阴极是 SOFC 单电池的三个主要组成部分。在电池工作中,各部件分工明确又紧密合作,各自发挥着不同的作用,就像三角形的三边一样,三足鼎立,缺一不可,因此 SOFC 对各部件的材料要求也各不相同。

2.4.1 阳极材料

阳极是为燃料气提供电化学反应的场所,并且承担着导入和排出气体的功能, 以及传输电子的作用。因此,阳极材料就要具备在高温下有较强的还原气氛耐受性, 并在对燃料的氧化反应有较好催化作用的同时还能保持足够高的电子电导率。由于 SOFC 的工作温度高,阳极材料会与燃料、反应杂质以及氧化产物发生接触,同时还 需与其它电池组件相匹配。因此,从阳极的电化学性能和机械结构考虑,必须满足 以下要求<sup>[17-19]</sup>:

- (1) 在强还原气氛下,要具有足够的热化学稳定性以及微结构也要保持稳定;
- (2) 阳极材料要求较高的电子电导率和一定的氧离子电导率;较高的电子电导率有助 于降低电阻,减少内耗,而一定的氧离子电导率可以保证有足够的反应面积;
- (3) 阳极材料需要具备一定的孔隙率,用以满足燃料气的扩散需求,并能够及时排出 反应产物,减少浓差极化;
- (4) 阳极材料必须对阳极燃料的电化学氧化反应具有高催化活性;
- (5) 阳极材料还应具有很强的杂质耐受性能,如碳氢花和我反应产生的炭以及原料气中可能含有的硫;
- (6) 在操作温度范围内, 阳极材料须与其想接触的其它电池材料能够化学兼容且热膨胀系数匹配;
- (7) 在工作情况下,要求阳极材料有较高的强度和韧性,能够保持形貌,并且易加工, 价格低廉。
- 2.4.1.1 Ni 基金属陶瓷复合材料

目前,将一些对燃料有催化活性的金属材料和电解质材料进行适当的配比,然 后通过烧结所得到的复合材料仍然是使用最多的 SOFC 阳极材料,我们称这种材料 为金属陶瓷。它可以满足阳极材料的一系列苛刻的要求。在所有金属陶瓷材料中, 由于 Ni 在以氢气和碳氢为燃料的燃料电池中表现出的高催化性能,而被人们视为首 选金属。金属 Ni 和钇稳定的氧化锆复合阳极(Ni-YSZ) 是 Spacil 等人于 1964 年首次 发现并使用的。他发现这种方法制成的阳极和电解质表现出了相一致的热力学性能, 同时经过长时间的运行,Ni 颗粒也不会发生团聚,因此直到现在,Ni-YSZ 依旧是目 前最常用的一种金属陶瓷阳极材料。一般情况下,将 NiO-YSZ 通过共烧结以后,将 其在氢气下进行还原,就可得到 Ni-YSZ 复合材料,图 2.3 给出了 Ni-YSZ 阳极结构 示意图<sup>[20]</sup>。这其中 Ni 起到了催化传输电子的作用,YSZ 由于原子较大,可以作为提 供承载 Ni 粒子的骨架和组织,在电池运行的过程中也可以起到防止 Ni 粒子团聚的 作用,并且使阳极在连续工作的状态下,依然可以保持多孔的结构,确保一直都能 有足够的反应三相界面;另外,还有一点非常重要的是,它可以使阳极的热膨胀系



图 2.2 Ni-YSZ 阳极结构示意图<sup>[20]</sup>

数与电解质保持一致,避免在过程中出现开裂脱落等情况。

金属和电解质在金属陶瓷阳极中的组成比例是影响阳极性能的关键因素。在 Ni-YSZ 阳极中, Ni 主要表现为电子电导, YSZ 为离子电导, 但相比之下, Ni 的电 子导电率要远大于 YSZ 的离子导电率,因此 Ni 对阳极材料的电导率起到决定作用, 所以 Ni 含量的多少就成了影响阳极电导率的关键因素。研究表明, 阳极电导率与 Ni 的体积含量的关系呈现出 S 型的特征, 如图 2.4 所示, Ni 的体积分数为 30%左右 时, 电导率出现一个较大的转变, 这是由于在 30%时, Ni 颗粒之间可以通过相互连 接而形成电子通道, 使阳极的电导率提高了三个数量级以上<sup>[21]</sup>。同时, 如图 2.4 所示, 较高的烧结温度有助于 Ni-YSZ 电导率的增加<sup>[22]</sup>。然而镍基陶瓷阳极在高温条件下运 行时易烧结、致使催化活性降低, 且以碳氢化合物为燃料时, 还会出现积碳和硫中 毒的现象, 使系统不能正常运行,导致电池性能降低。因此,寻找开发出高抗积碳 和抗硫的阳极材料是 SOFC 规模化应用的关键所在。



图 2.3 Ni-YSZ 电导率随 Ni 含量变化曲线<sup>[21]</sup>

### 2.4.1.2 Cu 基金属陶瓷复合材料

由于传统 Ni 基在遇见碳氢燃料容易出现积碳问题,所以人们一直在积极探寻可能替代 Ni 而不会导致碳沉积的金属。为此,Gorte 等人<sup>[23,24]</sup> 开发出了 Cu-YSZ 阳极,并且在 SOFC 的工作温度和环境下可以保持稳定。由于 Cu 不会催化 C-C 键的断裂,所以在 Cu 级基阳极上没有发现明显的积碳行为;但是 Cu 基阳极的缺点就是对含碳燃料的催化活性较低,因此无法取得与 Ni 基阳极可以相媲美的性能。

另外,还有研究表明,加入 Cu 可能导致了 YSZ 分解并形成单斜氧化锆,有关 这方面的研究还有待进一步深入。

2.4.1.3 CeO2 基金属陶瓷复合材料

为了解决 Ni 基的积碳问题,人们做了很多工作。这其中包括用掺杂的 CeO<sub>2</sub> 作为阳极材料来抑制碳沉积。研究发现,CeO<sub>2</sub> 基材料对以甲烷为主的碳氢燃料也具有

较高的催化活性;同时,可能是由于其内部存在晶格氧,让其表现出了良好的抗积碳性能。但人们在最初以 CeO<sub>2</sub> 基材料作为阳极材料,YSZ 为电解质的时候,发现 CeO<sub>2</sub> 基材料和 YSZ 分层脱落的现象比较严重,后来分析最大的问题是其作为阳极材料时,在低氧分压下,Ce<sup>4+</sup>极易发生向 Ce<sup>3+</sup>转变的情况。

为了使在解决积碳的同时,还能保持电池的性能,人们也做了很多镍和钐掺杂 的氧化铈化合的金属陶瓷阳极(Ni-SDC)的工作。这类阳极材料利用了 CeO<sub>2</sub> 基高离 子电导的特点,同时引入高活性催化剂 Ni,可以使得电化学反应的三相界面很好地 向电极内部扩展,使得电极的反应活性进一步提高。由于 Ni 对氢气的电化学氧化具 有很好地催化活性,目前以镍基金属陶瓷为电极的 SOFC 已经取得了较好的性能。 例如:以 Ni-SDC 为阳极,SDC 为电解质,Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF)为阴极,氢 气为燃料,600℃时的单电池最大功率密度可达 1Wcm<sup>-2</sup>。未来 CeO<sub>2</sub> 基的阳极材料必 将受到人们愈来愈广泛的关注。

### 2.4.1.4 钙钛矿基阳极

钙钛矿原来是指含有 CaTiO<sub>3</sub> 的一种矿物质,在 SOFC 中现在用来描述 ABO<sub>3</sub> 型 氧化物,其中 A、B 分别代指半径较大和较小的氧离子。图 2.5 给出了钙钛矿的晶胞 结构,8 个顶角分布的是8个 Ga离子,它们分布处于氧离子12 配位的中心,而最 中心的 Ti离子处于氧离子的6 配位中心。从图中我们可以看出钙钛矿型氧化物具有



 $\bigcirc$  Ca<sup>2+</sup>  $\bigcirc$  O<sup>2-</sup>  $\bullet$  Ti<sup>4+</sup>

图 2.4 钙钛矿氧化物结构示意图

很好地化学稳定性和结构稳定性,人们的研究证实,约有 90%左右的金属元素都能够进入到钙钛矿的结构中,所以可以作为很好地掺杂基体材料,因此它也得到了人们的重视,并且关于钙钛矿的研究也取得了很多新的进展<sup>[25-28]</sup>。例如,Tao 和 Irvine<sup>[25]</sup> 开发的 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>(LSCM)新材料,表现出了良好的混合了离子和电子的

导电能力。另外,一系列双钙钛矿型氧化物作为可能的阳极材料也得到了广泛关注<sup>[29]</sup>。 2.4.2 电解质材料

SOFC 的电解质作为其最核心的部件,它的工作温度等性能直接决定了其它组件 材料的选择。一类好的电解质材料,除了必须具备的高离子导电性以外,还需要满 足以下的要求<sup>[30,31]</sup>:

(1) 在高温和强氧化还原气氛中,有良好的稳定性

(2) 要有基本可忽略不计的低电子导电性;

(3) 和与其接触的其它材料的化学相容性及热膨胀系数要匹配;

(4) 要有较高的气密性,以防止阴阳两极的气体燃料互相渗漏串气,影响实验结果;

(5) 有足够的机械强度,方便加工且价格合理。

经过人们不断的研究和开发,以上的诸多要求最后把电解质材料限定在为数不 多的几类材料上,如:稳定的 ZrO<sub>2</sub>,掺杂的 CeO<sub>2</sub>和 LaGaO<sub>3</sub>基等。下面我们将分别 讨论它们作为电解质材料有哪些优势和劣势。

### 2.4.2.1 ZrO2 基电解质

人们最早开始开发的就是 ZrO₂基电解质,在高温 SOFC(800-1000℃)中,它是目前使用最为广泛的电解质材料。最初的研究表明,纯氧化锆离子导电率非常低,而且在其工作温度范围内极易发生相变,这样就会造成工作中的体积变化,因此不适合做电解质材料。但后续人们发现:如果在 ZrO₂中添加一些合适的二价或三价的氧化物,就能够增加它的稳定性和离子导电能力<sup>[32]</sup>。经过人们的研究,发现在诸多的掺杂的氧化物的材料中,性能最好的材料还是氧化钇稳定的氧化锆,也就是 YSZ,这也是目前为之 YSZ 依然是 SOFC 中使用最广泛的电解质材料的原因。多年来,人们对 ZrO₂基掺杂氧化物材料的研究已经非常深入,并且发现稳定 ZrO₂基阳极材料随着掺杂氧化含量的增加,它的离子电导率会表现出先增大后减小的特点。目前最常用的 YSZ 是掺入了 8-10mol%的 Y₂O₃,它的性能并非最佳,但由于价格低廉并且容易获取,便因此成为了 SOFC 中利用最广泛的电解质。

# 2.4.2.2 CeO2 基电解质

由于 YSZ 的电导率较低,电池需要在高温下(>800℃)操作,但是高温操作又会带来一系列新的诸如热膨胀不匹配等问题,因而会限制其实际应用。因此,目前 SOFC 的研究热点问题之一便是如何才能够降低 SOFC 的操作温度。研究发现,掺杂氧化铈材料在中温范围内的氧离子电导率比 YSZ 高出一个数量级以上,因而引起了人们的广泛关注<sup>[33-36]</sup>。CeO<sub>2</sub> 和 YSZ 相比,它的离子电导率更高,但是电导活化能更低,

而且价格也非常公道,所以是最有希望实现 SOFC 低温操作的电解质之一。但 CeO<sub>2</sub> 却还有非常大的缺陷:这就是如果给 CeO<sub>2</sub>基电解质施以较低的氧分压或还原性的气 氛,在温度低于 500℃的时候,由于部分 Ce<sup>4+</sup>被还原成 Ce<sup>3+</sup>而引起的电子电导将会 降低燃料的使用效率。人们通过研究发现当 CaO, SrO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 CeO<sub>2</sub> 时,其离 子导电率会进一步提高。例如,Ce<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>1.9</sub> 等复合掺杂 CeO<sub>2</sub> 基电解质材料就 具有较好的综合性能<sup>[37]</sup>。此外,人们研究较多的还有镍和钐掺杂的氧化铈化合的金 属陶瓷阳极(Ni-SDC)<sup>[38]</sup>。所以,开发新的、稳定的双掺杂电解质材料将会是 CeO<sub>2</sub> 基材料研究的热点之一。

#### 2.4.2.3 LaGaO3 基电解质

科研工作者为了让 SOFC 实现中温化操作,做了很多工作。另外一类有望让 SOFC 实现中温化操作的便是 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) 及其再掺杂材料<sup>[39-43]</sup>。这 类新材料是在 1994 年,由 Ishihara 等<sup>[44]</sup>和 Goodenough 课题组<sup>[45]</sup>同时报道的。他们 研究发现,掺杂 LaGaO<sub>3</sub>在中温区也表现出了很高的氧离子电导,从此人们便开始了 对这类材料的广泛研究。例如,科研者用不同方法<sup>[46-48]</sup>制备的 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) 电解质,在 800℃时表现出的氧离子电导率的性能都已经超过 YSZ 在 1000℃ 时的水平。因此,人们对 LSGM 及其再掺杂材料能让 SOFC 实现中温化操作也也抱 有着很大的希望。

### 2.4.3 阴极材料

阴极作为氧气发生还原反应的场所,主要的功能是负责向电解质提供氧离子。 氧气在阴极变为氧离子的电化学反应步骤包括氧气的气相扩散;得到电子成为氧离 子;然后氧离子继而发生扩散并通过阴极和电解质的三相界面进入到电解质的内部。 因此,从阴极发生的电化学反应及其功能来看,作为阴极材料,必须满足以下条件 <sup>[30,31]</sup>:

- (1) 在高温和强氧化气氛下, 阴极材料能够长时间的保持稳定性, 包括性能及晶型 稳定等方面;
- (2) 在工作温度内,有高电子电导和一定的离子电导,并且对氧气有很高的催化活性;
- (3) 从室温到电池工作温度和制备温度范围内,阴极都要与其相连接的组件化学相容性好(不发生反应)且热膨胀性匹配(避免出现开裂、变形和脱落现象)
- (4) 阴极材料必须具有多孔结构,以使气体能够渗透到电极处参加反应,减少浓差极化,;除此之外,还应有一定的孔隙率。

经过人们的研究比较,发现能满足以上要求作为阴极材料的只有包括贵金属、 电子电导以及混合电导氧化物。下面是近几年开发的阴极材料。

# 2.4.3.1 掺杂的 LaMnO3 类阴极材料

在 SOFC 早期发展阶段,人们曾用 Pt 作为阴极材料,由于采用 Pt 的成本太高,因此人们开始探索符合人们日常消费习惯的经济型替代物。1969 年,人们发现钙钛 矿型氧化物 LaMnO<sub>3</sub> 材料被用在阴极材料上并表现出了良好的性能,而后人们便把 对阴极材料研究的重点都转移到了 LaMnO<sub>3</sub> 基类型的材料上,经过人们的广泛研究,发现 Sr 掺杂的 LaMnO<sub>3</sub> 具有较高的电子导电性和电化学活性,而且和当时已经应用 很广泛的 YSZ 表现出了很大的热膨胀匹配性,因此,LSM 便成为了高温 SOFC 中最 常用的阴极材料<sup>[49-52]</sup>。为了提高 LSM 阴极的性能,人们向 LSM 中加入一定量的离 子导电材料,通过增大 LSM 阴极与电解质的反应三相界面从而实现了提升阴极性能 的目的<sup>[53]</sup>。

### 2.4.3.2 掺杂的 LaCoO3 类阴极材料

随着人们对中低温固体氧化物燃料电池研究的深入,寻找适合的高性能阴极材料成为近年来的热点。LaCoO<sub>3</sub>类阴极材料,比较有代表性的便是 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> (LSC),它比 LSM 拥有更高的电子电导率和离子电导率,但和 YSZ 的化学相容性不佳;但在以 CeO<sub>2</sub> 基和 LaGaO<sub>3</sub> 基为电解质材料的中低温区表现出了较好的性能<sup>[54]</sup>。同类型的阴极材料还有 Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>(SSC),而且它还显示出了比 LSC 更好的综合性能。另外,邵宗平等<sup>[38]</sup>开发的新型阴极材料 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-8</sub>,表现出了极高的电极性能,也成为中、低温 SOFC 中典型的阴极材料。

#### 2.4.4 连接材料

由于单体面积的限制,SOFC 的单电池开路电压被限制在 1V 左右,最大的功率 密度一般为 1W/cm<sup>2</sup>左右。因此,想要获得更高的功率,就必须将单电池串联或并联 起来组成电池堆;而串并联的过程中,就需要合适的连接材料作为保障。根据连接 材料的用途,我们就会发现连接材料工作的环境相当恶劣,因为在它的一侧通的是 强氧化性的氧气,而另一侧却是强还原性的燃料气。因此,对连接材料的特性,就 提出了更高的要求<sup>[55]</sup>:1)连接材料需将阳极反应释放的电子及时传导出去,因此要 求连接材料为接近 100%的纯电子电导;2)连接材料还要与相接触的阴极、阳极和 电解质都具有相同或相近的热膨胀系数,避免高温下引起结构的破坏;3)无论在氧 化气氛还是还原气氛下,连接材料与阳极、阴极的化学相容性都应比较好,物理和

化学性能都应该稳定,不能发生化学反应,性能不能发生退化;4)连接材料应具有 良好的热传导性和机械强度,不会对相邻元件造成污染。鉴于对连接材料这么苛刻 的要求,目前也只有钙钛矿型材料 LCC 和 LSC 以及耐高温的 Cr-Ni 合金材料材料能 够满足<sup>[56,57]</sup>。

SOFC 的正常运行离不开相互匹配的各个元件和材料。目前,以 Ni-YSZ 为阳极 材料,YSZ 为电解质材料,LSM 为阴极材料的体系还是运用最为成熟和稳定的 SOFC 材料体系。本论文也是以这个体系为基础进行了一系列制备,表征和电化学性能测 试。

# 2.5 固体氧化物燃料电池的燃料类型

SOFC 一个很大的优点就是燃料多样性。目前,SOFC 的工作温度在 600-1000℃, 理论上,任何可燃烧的物质都能够作为 SOFC 的燃料,包括以氢气、天然气和煤层 气为代表的气体燃料以及甲醇、乙醇和柴油、汽油为代表的液体燃料。在如此高的 温度下,无论是对燃料的直接电化学氧化还是内部重整/部分氧化的反应动力学都会 变得非常有利。下面列举一些和本论文相关的几类重点燃料类型。

# 2.5.1 传统燃料 H<sub>2</sub>

氢气是 SOFC 最常规的燃料,因为它反应产物只有水,所以它是一种清洁、高效、对环境友好的能源。但目前氢气的主要来源还是碳氢化合物重整,这种制氢过程不可避免地要产生 CO<sub>2</sub>,还有硫化物等污染气体污染环境。同时氢气在运输的过程和安全维护方面也拥有很高的成本,因此全面以氢能为能源的时代距离我们还很遥远。所以目前研究者们也都只会在实验室研究中采用氢气作为燃料,而不是将其应用到大规模产业化应用中。

# 2.5.2 碳氢燃料

与氢气作为 SOFC 的燃料相比,碳氢燃料是最有希望实现产业化的。目前,SOFC 使用最多的也是碳氢化合物燃料<sup>[58-60]</sup>。它与氢气相比,有着更高的能量密度和更低 的成本,在使用碳氢化合物作为 SOFC 的燃料时,主要有三种操作模式,包括外重 整、内重整以及直接利用,其中内重整又包括直接内重整和间接内重整。如果将碳 氢化合物外重整后作为 SOFC 的燃料,难免会增加了装置及操作的复杂性,而且外 重整过程一般需要外加设备和催化剂系统,这会影响系统的效率。将碳氢化合物直 接用在 SOFC 上是一个很好地手段,这样可以除去重整装置,有效简化系统,但在 实际应用中还是存在很多困难,比如碳氢燃料的分子比氢气大且结构复杂,涉及到

的反应也比氢气复杂,但目前面临最大的问题还是碳氢燃料在高温下容易发生裂解 反应而产生积碳。所沉积的碳会覆盖阳极活性位点,导致阳极失活,甚至让阳极胀 裂,从而操作失败。也正是因为直接使用碳氢燃料的 SOFC 还存在这些问题,使得 关于它的研究仍处于实验室阶段,还未实现产业化。

#### 2.5.3 CO 燃料

CO 是一种碳氢化合物氧化后的主要产物之一,因此研究以 CO 作为 SOFC 的燃料也是很有必要的,但由于它众所周知的高毒性,使得采用它直接作为 SOFC 的燃料还没有被人们广泛的研究及认知。近期的一些研究表明,当 CO-H<sub>2</sub> 混合燃料气中H<sub>2</sub> 的含量大于 50%时,电池性能和以 H<sub>2</sub> 为燃料时的性能差不多。但是当 CO 含量占 主导以后,性能会迅速下降<sup>[61]</sup>。然而,又一些研究者研究发现,纯 CO 为燃料的电池在 850℃同样可以取得和 H<sub>2</sub> 相近的性能<sup>[62]</sup>,所以,关于 CO 为燃料的电池研究还 有很多的工作需要进一步深入。

# 2.6 本论文的立题意义与研究内容

煤层气是山西的优势资源,研究开发高效洁净的煤层气利用技术,以及加强对 低浓度煤层气的利用,对山西的产业升级和可持续发展具有重要意义。固体氧化物 燃料电池(SOFC)是一种高效洁净的发电装置。镍基陶瓷复合阳极由于其高电化学活 性、高电子电导、稳定性好、价格低廉等优点,迄今仍是最常用的阳极材料。然而, 当使用碳氢燃料时,镍基阳极积碳导致电池性能迅速衰竭,是煤层气等碳氢燃料 SOFC 面临的一个严重挑战。本论文工作围绕 SOFC 的制备和确定最适合发电的煤层 气浓度这两大主题展开。并从制备高性能的材料和单电池入手,在深入探索其微结 构和电学性能的基础上,侧重考虑了其在以不同浓度的煤层气为燃料时的性能。本 论文的具体内容包括:

- (1)利用溶胶凝胶法和甘氨酸燃烧法制备了阴极粉体 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM),摸索了 粉体的制备工艺,探寻自制粉体与商业化产品之间的差距,为以后实现粉体的改 性积累经验。
- (2) 利用不同工艺制备了阳极支撑体 SOFC, 探讨了干压-共烧结法和喷涂法制成的电 解质对电池性能的影响。
- (3) 以不同浓度的煤层气为燃料,重点探讨了目前被废弃排空处理的低浓度煤层气, 探寻使以 Ni-YSZ/YSZ/LSM 为结构元件的电池能够长时间稳定运行的适合燃料 浓度。经过实验论证,确定在以 25%浓度的煤层气为燃料时,以 Ni-YSZ/YSZ/LSM

为结构元件的电池表现出了良好的性能,并能够长时间运行而不产生积碳。
# 第三章 实验部分

# 3.1 实验用品

# 3.1.1 实验材料

本论文实验中使用到的化学试剂如下,如无特殊说明,均为分析纯试剂。

试剂	规格	化学式	产地
硝酸镧	AR,99%	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	阿拉丁
硝酸锶	AR,99.5%	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	天津市恒兴化学试剂制造有限公司
四水乙酸锰	AR,99.0%	MnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> -4H <sub>2</sub> O	阿拉丁
柠檬酸	AR,99.5%	$C_6H_8O_7H_2O$	阿拉丁
甘氨酸	AR,99.9%	$C_2H_5NO_2$	MYM
钇稳定的氧化锆	AR,99%	YSZ	山东青岛市颐通新材料公司
氧化镍	AR>99%	NiO	成都蜀都纳米材料科技发展
乙醇	AR>99.7%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	阿拉丁
乙二醇	AR>99%	$C_2H_6O_2$	阿拉丁
丙三醇	AR,99%	$C_3H_8O_3$	阿拉丁
氨水	25%-28%	NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> 0	阿拉丁
导电银胶	AR,99%		上海市合成树脂研究所
乙二胺四乙酸	AR,99.5%	[CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> ]	2 天津市化学试剂工厂
异丙醇	AR>99.5%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	阿拉丁

表 3.1 实验药品的规格和生产厂家

#### 3.1.2 实验仪器与设备

- (1) 电子天平: METTLER TOLEDO
- (2) 超声波发生器: SB-5200 DTDN, 宁波新芝生物科技股份有限公司
- (3) 电热板: Mb型,北京科伟永兴仪器有限公司
- (4) 氢气发生器: SPH-500
- (5) 单罐行星式高能球磨机: Pulverisett-6
- (6) 研钵: 辽宁凌源华美加工厂

- (7) 扫描电子显微镜:德国 LED-1430VP 型扫描电镜
- (8) 数字万用表: UT58E
- (9) 电化学工作站: IVIUMSTAT
- (10)高温箱式炉:(1300-1600℃)KSL-1700X (1000-1300℃)KSL-1400X,合肥科 晶材料技术有限公司
- (11)气相色谱: Agilent Technologies 7820A
- (12)高温管式炉: GSL-1100X, GSL-1400X, 合肥科晶材料技术有限公司
- (13)质谱: HIDEN HPR20
- (14)恒温磁力搅拌器: 85-2型, 上海司乐仪器有限公司
- (15)电热鼓风干燥箱: GZX-9070, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂
- (16)压片机: 769YP-30T, 天津市科器高新技术公司
- (17)筛网: 120 目/时, 冶州跃阳贸易有限公司

### 3.2 粉体的合成

#### 3.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶--凝胶法<sup>[63]</sup>是一种关于复合氧化物、纳米氧化物、金属薄膜及金属单质的 材料制备方法,它以无机物或金属醇盐作为前驱体,然后将这些原料在液相中均匀混 合,并在溶液中进行水解缩合等化学反应,再通过加热搅拌等手段使溶质聚合浓缩 形成凝胶,最后将凝胶经过干燥、烧结固化等处理,即可制备出分子乃至纳米亚结构 的材料。在本文中,我们采用柠檬酸-溶胶-凝胶法制备了一系列的纳米粉体,以制 备阴极粉体 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM)为例,具体步骤如下:按照 LSM 化学式的计量比, 称取一定量的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(I)、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s)和 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O(s),加入蒸馏水搅拌 直至完全溶解。称量 EDTA,量取氨水,再将 EDTA 的氨水溶液加入该金属离子溶 液中,再加入一定量的柠檬酸,按照金属离子:EDTA:柠檬酸:氨根离子=1:1:2: 10(摩尔比)的比例加入大烧杯中。氨水可以稍稍过量,以确保 EDTA 能够完全溶 解。再微调适量的柠檬酸使得前驱体溶液的 PH 为弱酸性(PH=6~7)。再用磁力加热 搅拌,搅拌时间不定,主要根据溶剂挥发程度,待溶液整体呈溶胶状态,就可以停 止搅拌,然后将所得凝胶状的前驱体放入干净的鼓风干燥箱中,升温至 250℃,升温 很慢,恒温 8h,得到膨胀的黑色产物。从烧杯中刮除出产物,初步压碎,然后放进 马弗炉 900℃烧 5h,降温,取出后进一步研磨即可得到粉末。



图 3.1 溶胶凝胶法的合成流程图



图 3.2 溶胶凝胶法合成 LSM 的 XRD 图

将用此方法制备好的 LSM 粉体做 XRD 分析,结果如图 3.2 所示,采用 EDTA-

柠檬酸联合络合法制备的 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 粉体的 XRD 谱图与 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 的标准图 谱进行比较后,可以看出,900℃焙烧后,形成钙钛矿结构,而且峰形尖锐,表明结 晶程度较高。与标准图谱对比,可知无杂相形成。以上结果说明本实验所合成的 LSM 粉体满足 SOFC 阴极材料的要求。

#### 3.2.2 甘氨酸燃烧法

甘氨酸法(GNP)为陶瓷粉体制备提出了一个全新的思路,甘氨酸-硝酸盐法是一种自维持的燃烧合成方法,这种方法是以金属硝酸盐作氧化剂,并以甘氨酸作为燃料,通过两者反应时瞬时释放的大量热量完成氧化物粉体的制备。甘氨酸(氨基乙酸,glycine)作为最便宜的氨基酸,被广泛应用于各种金属离子的络合。采用甘氨酸法制备粉体成本相对较低,且制备出的粉体颗粒均匀细小,因此已经被广泛应用于氧化物粉体的制备中。在 GNP 法粉体制备中,甘氨酸主要起了保持组分的均一性和作为燃烧剂两方面的作用。

以制备 LSM 为例,由 LSM 化学式的计量比,称取一定量的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(1)、 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s)和Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O(s),加入蒸馏水搅拌直至完全溶解后加入甘氨酸。 待加热搅拌至完全溶解,最终成粘稠状后,放入烘箱中,240℃烘干。冷却后在马弗 炉里 850℃煅烧 5h,升温速率为 5℃/min。待烧结完后,研磨成粉末备用。



图 3.3 甘氨酸燃烧法合成 LSM 粉体路线示意图

### 3.3 单电池的制备

本论文共采用了两种方法制备阳极支撑型单电池,分别是干压-共烧结法和流延-喷涂法,它们各自详细的制备过程下面分开详细叙述。

### 3.3.1 干压-共烧结法制备单电池

原材料在使用前需要进行前处理。取适量的原材料 NiO 置于坩埚内,放入高温 箱式炉中,在 850℃下煅烧 2h。另取适量的原材料置于坩埚内,放入高温箱式炉中, 在 1100℃下煅烧 2h。

然后按电解质和阳极粉体 2:3 的质量比称量,再称量总质量 10%~20%的造孔剂 如淀粉等。接下来粉体处理的方式可以选择手磨和球磨两种方式。手磨的方式是将 称量好的粉体放入玛瑙研钵,混合均匀后,加入乙醇,湿磨 1h;而球磨的方式是将 称量好的粉体放入装有氧化锆球的球磨罐中,400rpm 的转速高能球磨 1h。将湿磨或 球磨好的样品放在玛瑙研钵里,置于红外灯下蒸发溶剂,等待粉体干燥。或放入电 热鼓风干燥箱内,80℃恒温干燥。待粉体完全干燥后,开始研磨,这时候的粉体较 硬,研磨时需要注意。最后将研磨后的粉体过 120 目筛,收集备用。称取过筛后的 粉体 0.35g 左右,装入钢制模具中压片,在 120MPa 压力下,用油压机将粉体压成 尺寸为(Φ15mm)的阳极基体。再称取 0.02g 的国产 YSZ 粉体,并将其均匀铺在阳 极基体上,通过油压机二次压膜,这次的压力为 240MPa,保压 2min,压制形成阳 极和电解质双层生胚体。

最后把压好的样品放在氧化锆板上,放入马弗炉内,在空气气氛下烧结。由于 电解质和阳极支撑体的收缩率略有差异,烧结的时候再用另一块氧化锆板压住,防 止变形。控制升温速率 5℃/min,在 1400℃下煅烧 5h,使得电解质层足够致密。这 样就得到了 NiO-YSZ|YSZ 阳极电解质双层片的半电池。整个过程总共需要 3~4 天左 右时间。

#### 3.3.2 流延-喷涂法制备单电池

流延-喷涂法也要首先将预处理好的 NiO 和 YSZ 按质量比 3:2 混合,再加入适量的淀粉作为造孔剂,二甲苯作为分散剂,并用三乙醇胺为溶剂,通过球磨机球磨 24h,将溶液中的固体物质充分分散,混合均匀,再向溶液中添加适量聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为粘结剂,邻苯二甲酸二辛脂和聚乙二醇为增塑剂,再一次通过球磨机球磨 24h,使得溶液混合均匀,然后固化,进行流延。所得阳极基片在 1100℃下焙烧 2h,控制

升温速率1℃/min。

接着配制电解质浆料,称取 2g 电解质粉体,以 38g 乙二醇作为溶剂,放入装有 氧化锆球的球磨罐中,400rpm 高能球磨 0.5h,采用普通球磨机以 250r/min 的转速球 磨 900min。将球磨好的浆料放入棕色试剂瓶中备用。将前期流延好的阳极基片放到 电热板上,电热板升温到 200℃左右,然后用喷枪将 YSZ 电解质粉体浆料均匀喷涂 在阳极基体表面上。最后放入高温箱式炉,在 1400℃下煅烧 5h,控制升温速率 5℃ /min。这样烧完即可得到 NiO-YSZ|YSZ 阳极电解质双层片的半电池。

最后是喷涂阴极,两种方法最后喷涂阴极的方法是一样的,都是要先配制阴极 浆料。制备阴极的方法已在上一小节详细讨论过,这里就不再赘述。称量适量制备 好的阴极粉体及 YSZ,以异丙醇、乙二醇和丙三醇各称取适量混合作为溶剂,放入 装有氧化锆球的球磨罐中,400rpm 高能球磨 0.5h,采用普通球磨机以 250r/min 的转 速球磨 24h。将球磨好的浆料放入棕色试剂瓶中备用。将前期制好的阳极电解质双层 片半电池用内空的高温胶带固定在电热板上,电热板升温到 200℃左右,然后用喷枪 将 YSZ 电解质粉体浆料均匀喷涂在电解质表面上,阴极的有效面积为 0.48cm<sup>2</sup>,然 后在 1100℃下焙烧 2h,从而制得单电池。

# 3.4 研究和表征方法

#### 3.4.1 X 射线衍射(XRD)

X-射线衍射分析(XRD)是利用 X 射线在晶体中的衍射现象对材料的物相进行 定性、定量分析,并对与材料结构相关的晶体学参数(晶格参数、晶体取向、晶体 缺陷等)进行分析测定的方法。

本论文所做的 XRD 测试均在德国 D8-Advance 型 X 射线衍射仪上进行。采用 Cu Ka射线( $\lambda = 1.5418$ Å),管电压电流40KV×100mA,扫描范围10-90°。通过Scherrer 公式计算粉体的晶粒尺寸。

#### 3.4.2 环境扫描电子显微镜(ESEM)

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)是用来对样品进行整体 或局部的结构和形貌分析。扫描电镜具有分辨率高和放大倍数大等优点。

本论文利用 QUANTA-200型 ESEM 观测电极材料及陶瓷样品的表面和截面进行 形貌分析,观察反应前后 SOFC 各元件的变化。

#### 3.4.3 气相色谱分析(GC)

气相色谱分析法(Gas Chromatography)是分离和分析中常用的的重要技术之

一,可以对气体中含有的不同物质进行分析检测。当样品进入色谱柱后,由于其分 配系数及保留时间的不同,通过色谱柱的时间就会出现差异,当样品离开的时候, 所产生的信号就会经放大后,就能在记录器上描绘出各种组分的色谱峰。

本论文采用 Agilent Technologies 7820A 型气象色谱,以及热导池检测器,高纯 He 为载气,外标法表征尾气成分及其含量。

3.4.4 氧气程序升温氧化(O<sub>2</sub>-TPO)及催化性能测试

当以各种含碳类化合物作为 SOFC 的燃料时,阳极材料以及所采用的抗积碳催 化剂的积碳情况主要通过 O<sub>2</sub>-TPO 来分析。首先要将需要分析的粉体进行积碳预处理, 根据积碳难易情况,不同的粉体在不同的气氛下积碳处理的时间是不同的,但是所 有的粉体在处理之前都需要造粒,过筛至颗粒大小在 40-60 目之间。

本论文采取同样方法对阳极粉体对煤层气燃料的化学催化过程做了系统研究, 具体操作步骤如下。

对于以纯煤层气为燃料的 SOFC,具体处理步骤如下:先将约 0.2g 经过预处理的阳极颗粒和 0.4g 的石英砂混合均匀,后放入内径为 4mm 的 U 型管中,将反应器 以 10℃/min 的速率程序升温至 700℃,在 H<sub>2</sub>气氛下,还原 40min,保证 NiO 被完全还原。将反应器程序升温至 850℃,通氩气吹扫 30min,排除 H<sub>2</sub>对后续实验的影响。 接着通煤层气,流速为 110mL/min[STP],开始用气象色谱(Agilent Technologies 7820A) 检测,待所测尾气中气体含量稳定后,开始以 25℃递减进行温度梯度测试。反应的 温度区间为 750—850℃。

3.4.5 电化学性能测试

电池的电化学性能测试,包括电池的电流密度-电压(I-V)曲线、电流密度-功率 密度(I-P)曲线和电化学阻抗谱(EIS)测试,均通过有四探针配置的 IviumStat 电化学工 作站测定。如图 3.4 所示。

我们知道,在一个完整的电路中,对交流电所起的阻碍作用的总和被称为做阻抗,它包括电阻、电感和电容三部分。阻抗<sup>[64]</sup>是电阻与电抗在向量上的和,单位是欧。阻抗常用 Z 表示,是一个复数,实部称为电阻,用 Z'表示;虚部称为电抗,用 Z'表示。 电化学阻抗谱<sup>[65]</sup>(Electrochemical Impedance Spectroscopy,简称 EIS),或称交流阻抗复数平面图。交流阻抗谱法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,进而分析一些电化学过程等的机理。理想的阻抗谱可以是在复平面上连续的半圆弧,通过半圆弧,可以把电解质电荷传导中的晶粒过程、晶界过程、电极过程从高频到低频依次解析出来。但实际情况大多数阻

27



抗谱都是一个压扁的半圆弧,其圆心位于实轴的下方。

图 3.4 单电池电化学性能测试装置图

准备测试前我们要先将单电池片进行处理,在阴极刷上一层"集流极",它的作用,顾名思义,就是为了方便能够更好的收集电流。然后再在阳极和阴极分别引出两根银线,作为电流引线和电压引线。加上引线后,用银胶将单电池片密封在石英管上,装在测试模具上,等待测试。对于以煤层气为燃料的电池测试,H<sub>2</sub>、不同比例的煤层气为燃料时,H<sub>2</sub>和甲烷的流速均控制在 80mL/min[STP]。不同燃料通入电池阳极端,而阴极断则暴露在流动的空气中。在本文中,我们主要通过一个完整的单电池构型来进行电池的电化学性能测试,其中阻抗的测量频率为 10mHz~100kHz, 交流阻抗的输入信号为 10mV。

# 第四章 煤层气固体氧化物燃料电池的发电性能研究

# 4.1 引言

山西是我国煤层气资源最丰富、开发潜力最大的省份,山西的煤层气储量约 10 万亿立方米,约占全国的 1/3。2013 年 8 月山西省委省政府制定了"煤层气 20 条", 目的就是依靠资源优势,打造战略性新兴产业。对于山西煤层气资源的开发利用而 言,这是一个历史性的发展机遇。目前煤层气的主要利用途径还是燃烧发电或供暖, 能量转换效率较低。因此,研究开发高效清洁的煤层气利用技术对山西经济转型具 有重要意义。

作为新能源技术之一的固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)具有 清洁高效,无噪音等优点,其能量转化效率可以达到 60%以上,被认为是一种可以 解决化石燃料污染,改善能源紧缺问题的最有效的技术之一。目前,人们以碳氢化 合物作为 SOFC 的燃料时,最有代表性的一种处理方法是在碳氢化合物进入 SOFC 之前将它们经过外重整转化为 CO 和 H<sub>2</sub> 的混合物<sup>[66]</sup>。这种外重整的过程,不仅降低 了总能量转化效率,还产生了额外的温室气体。因此,直接碳氢化合物 SOFC 最近 得到了越来越广泛的关注<sup>[67-70]</sup>。甲烷作为最简单的碳氢化合物,是有很大储量的天 然气和煤层气的主要成分,同时又是可再生生物气的主要成分。从理论上讲,以甲 烷为燃料的 SOFC 的最简单方法是甲烷在电池阳极里直接进行电化学氧化。然而, 目前常用的烧结镍基陶瓷阳极催化甲烷裂解反应,会导致镍基催化剂迅速积碳,进 而导致电池性能急剧下降<sup>[71]</sup>。然而,研究者在处理积碳问题时,有一种有效降低镍 基阳极积碳最简单的办法就是在燃料气中加入氧化性气体来提高燃料中的氧/碳比 (O/C 比),以此来抑制阳极的积碳行为<sup>[74-80]</sup>。该方法最大的挑战就是氧化剂的含量需 要控制在一个合适的范围内,因为这些氧化剂的加入会导致阳极的重新氧化,从而 降低阳极的操作稳定性。

经过我们实地走访考察了山西的一些煤层气开采生产集团,发现目前在实际生产中,30%以下的煤层气不能很好地被利用,绝大部分都已经稀释排空处理。针对这种现状,结合我们的固体氧化物燃料电池的新技术,,我们尝试着探索一种针对低浓度煤层气有效利用的新方法。

在本章节中,我们将以传统 NiO-YSZ|YSZ|LSM 为元件的固体氧化物燃料电池在 以不同浓度煤层气为燃料时的性能做了综合比较及系统研究。

29



图 4.1 煤矿煤层气治理与利用流程图

# 4.2 实验部分

### 4.2.1 原料气的采集及分析

实验中主要使用以下两种燃料气:

- 1. 由中惠普 SPH-500 型氢气发生器提供的干 H<sub>2</sub>。
- 2. 由山西"晋煤集团蓝焰煤层气有限责任公司"负责开采并销售的煤层气。

开发以煤层气作为燃料电池燃料的关键问题是要对煤层气进行预处理,图4.1 给出了目前煤矿瓦斯治理与利用流程图。其中我们可以看出在煤层气集输及气质处理环节中,对煤层气进行了前期的气质脱水、脱硫、除尘等操作,清除掉了其中少量的污染物质<sup>[3]</sup>。我们利用气相色谱对气体的成分进行了分析,分析结果如表4.1 中所示。从结果中我们可以看出,煤层气的主要成分还是甲烷,占91.4%;另外混有少量

的氮气,氧气,二氧化碳以及C2化合物。

Components	Percentage(%)	
CH <sub>4</sub>	91.4	
0 <sub>2</sub>	1.6	
N <sub>2</sub>	6.2	
CO <sub>2</sub>	0.6	
C <sub>2</sub>	0.2	

表 4.1 煤层气成分表

## 4.2.2 实验装置及系统



#### 图 4.2 实验装置简易示意图

煤层气化学催化过程的实验装置及系统流程图见图 4.2。从图中我们可以看出, 实验系统主要包括进气段,反应段以及尾气段 3 个部分。进气段的原料气包含煤层 气、空气和氩气三种气体,其中煤层气瓶内为从山西晋城晋煤集团蓝焰煤层气有限 公司采集回来的煤层气样品,空气为合成空气,氩气为高纯氩气,体积分数为 99.99%, 另外氩气还起到吹扫和平衡气的作用。采用电脑控制流量计控制其各自流量,反应 空速均为 110mL/min。反应段包括一个智能温控系统和一个气体流量调节控制系统。 当测试阳极材料对煤层气的催化过程时,用气体流量调节控制系统调整不同浓度煤 层气的配比。阳极催化剂颗粒填装在温控系统内的 U 型管内,反应温度区间为 750℃-850℃,反应中采用一根热电偶连接到反应器中以采集温度数据,温控系统依据热电偶反馈回的数据控制反应温度。尾气段由气象色谱仪组成,经过反应的尾气进入气相色谱仪(Agilent Technologies 7820A)进行检测分析。

#### 4.2.3 阳极催化活性评价

在高温燃料电池系统中,阳极的反应相对比较复杂。甲烷不仅仅在三相界面上 发生反应,还会在整个阳极区域内发生反应。阳极区域内反应物和生成物交叉反应 致使最多会有六种物质共存,C,CO,H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O 和残留的 CH<sub>4</sub>。其中,CH<sub>4</sub>、 CO 和 H<sub>2</sub> 会和 O<sup>2-</sup>发生电化学反应。可能发生的电化学反应如下所示<sup>[72]</sup>:

	• // • // • // •
$CH_4 + 0^{2-} \rightarrow CO + 2H_2 + 2e^-$	(1-1)
$CH_4 + 20^{2-} \rightarrow CO + H_2 + H_2O + 4e^-$	(1-2)
$CH_4 + 20^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 4e^-$	(1-3)
$CH_4 + 30^{2-} \rightarrow CO + 2H_2O + 6e^{-}$	(1-4)
$CH_4 + 30^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2 + H_2O + 6e^{-}$	(1-5)
$CH_4 + 40^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^{-}$	(1-6)
$H_2 + 0^{2-} \rightarrow H_2 0 + 2e^{-}$	(1-7)
$\mathrm{CO} + \mathrm{O}^{2\text{-}} \rightarrow \mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{e}^{-1}$	(1-8)
而可能的化学反应为:	
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(1-9)
$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{CO}_2 \rightarrow 2\mathrm{CO} + 2\mathrm{H}_2$	(1-10)
$H_{2} + C \Omega_{2} \rightarrow C \Omega + H_{2} \Omega$	(1-11)

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \tag{1-12}$$

$$2C0 \leftrightarrow CO_2 + C \tag{1-13}$$

$$C + H_2 O \to CO + H_2 \tag{1-14}$$

其总的反应方程式见式(1-15):

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \tag{1-15}$$

从反应式中我们可以得出甲烷部分氧化的甲烷转化率可由公式(1-16)得出, CO 选择性可由公式(1-17)得出。

$$X\% = \frac{[CO] + [CO_2]}{[CO] + [CO_2] + [CH_4]} \times 100\%$$
(1-16)

$$S\% = \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2]} \times 100\%$$
(1-17)

阳极催化性能评价指标为 CH4 的转化率和 CO 的选择性。

## 4.3 结果与讨论

4.3.1 催化性能测试



图 4.3 不同燃料比例下的甲烷转化率图

当以碳氢化合物作为 SOFC 的燃料发生重整或部分氧化反应时,其反应相对比 较复杂。为了能更清楚的理解反应过程,我们测试了阳极对不同 O/C 比例下的甲烷 转化率图,来分析甲烷在阳极的化学催化过程。如图 4.3 所示,煤层气的浓度分别是: 25%,30%,35%,40%,50%,100%。在纯煤层气的情况下,我们可以看到甲烷的 转化率都是 0;在配入一定的空气后,在50%的煤层气浓度下,我们发现,在750、 775、800、825、850℃时对应的甲烷的转化率分别为35.3%,45.7%,49.8%,53.9%, 58.3%;继续加大空气的配比,在40%的煤层气浓度下,在750、775、800、825、 850℃时对应的甲烷的转化率分别为48.3%,52.9%,57.2%,65.2%,75.3%;随后, 以5%的浓度递减测试了在更高空气配比的情况下甲烷的转化率。在35%的煤层气浓 度下,在750、775、800、825、850℃时对应的甲烷的转化率分别为59.6%,66.9%, 72.7%,77.8%,81.6%;在30%的煤层气浓度下,在750、775、800、825、850℃时 对应的甲烷的转化率分别为61.4%,71.0%,77.9%,81.6%,84.9%;在25%的煤层 气浓度下,在750、775、800、825、850℃时对应的甲烷的转化率分别为91.1%,93.1%, 95.4%,97.1%,98.1%。从实验结果可以看出,在同一浓度下,甲烷转化率随着反应 温度的上升而增加。而在同一反应温度下,甲烷的转化率随着空气配比的增加也在 不断增加。尤其需要注意的是,在25%的配比下,甲烷的转化率从750℃到850℃都 一直稳定在90%以上。



图 4.4 不同氧浓度下的 CO 选择性图

图 4.4 给出了不同氧浓度配比下 CO 选择性随温度的变化曲线。我们发现,在纯煤层气的情况下,甲烷转化后生成的产物中 CO 的含量都是0;在配入一定的空气后,在 50%的煤层气浓度下,我们发现,在 750、775、800、825、850℃时对应产物中 CO 选择性分别为 92.5%,96.3%,97.9%,98.9%,99.3%;继续加大空气的配比后,在 40%的煤层气浓度下,在 750、775、800、825、850℃时对应产物中 CO 选择性分别为 87.4%,91.9%,95.9%,98.2%,99.2%;随后,再以 5%的浓度递减测试了在更高空气配比的情况下甲烷转化产物中 CO 选择性。在 35%的煤层气浓度下,在 750、

775、800、825、850℃时对应产物中 CO 选择性分别为 86.0%, 89.3%, 91.5%, 95.0%,
97.3%;在 30%的煤层气浓度下,在 750、775、800、825、850℃时对应产物中 CO 选择性分别为 82.6%, 86.1%, 90.5%, 93.5%, 96.2%;在 25%的煤层气浓度下,在
750、775、800、825、850℃时对应产物中 CO 选择性分别为 82.3%, 85.6%, 89.5%,
90.1%, 91.7%。由此可见,在同一浓度下,甲烷转化产物中 CO 选择性会随着温度的上升而增加;但是对于不同浓度的气体,在相同温度下,随着空气配比的增加,
甲烷转化产物中 CO 的含量在降低。

#### 4.3.2 电池性能测试

接下来,我们详细研究了以不同浓度煤层气为燃料时的电池性能。作为参照, 图 4.5 是以 H<sub>2</sub>为燃料时的 I-V 和 I-P 曲线, 横轴表示的是电流密度, 纵轴左侧对应的 是电池的开路电压,纵轴的右侧对应的是电池的功率密度。从图中我们可以看出, 电池在 850、825、800、775、750℃时的最大功率密度分别为 760, 642, 564, 450, 367 mW/cm<sup>2</sup>。图 4.6 给出了以纯煤层气为燃料时的 I-V 和 I-P 曲线, 电池在 850、825、 800、775、750℃时的最大功率密度分别为 638, 516, 410, 297, 221 mW/cm<sup>2</sup>。当 配入一定的空气后,在 50%的煤层气浓度下的 I-V 和 I-P 曲线如图 4.7 中所示,电池 在 850、825、800、775、750℃时的最大功率密度分别为 599,470,396,254,188 mW/cm<sup>2</sup>。当继续加大空气的配比,在 40%的煤层气浓度下,从图 4.8 中看出电池在 850、825、800、775、750℃时的最大功率密度分别为 559,449,355,239,171 mW/cm<sup>2</sup>。 随后,我们以5%的浓度递减测试了在更高空气配比的情况下电池的 I-V 和 I-P 曲线。 如图 4.9 所示,在 35%的煤层气浓度下,电池在 850、825、800、775、750℃时的最 大功率密度分别为 482, 411, 335, 255, 191 mW/cm<sup>2</sup>。图 4.10 显示在 30%的煤层气 浓度下,电池在 850、825、800、775、750℃时的最大功率密度分别为 384,327, 285, 230, 174 mW/cm<sup>2</sup>。在 25%的煤层气浓度下,图 4.11 的结果显示电池在 850、 825、800、775、750℃时的最大功率密度分别为 270, 247, 225, 200, 179 mW/cm<sup>2</sup>。 由此可见,在保持通入流量一定的情况下,随着燃料中甲烷浓度的降低,电池的功 率密度也随之降低。在 25%的浓度下, 电池的功率密度略低, 这可能有两方面的原 因: 一是为了前后保持一致的气体通入流量, 80mL/min 的气体流量对于低浓度煤层 气来说,可能会使得燃料不足;另一个原因是由于催化过程中,氧浓度的提高降低 了燃料的 CO 选择性,使转化后实际可用燃料浓度降低。



图 4.5 不同温度下的以 H<sub>2</sub>为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线图



图 4.6 不同温度下的以纯煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线图



图 4.7 不同温度下的以 50%煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线



图 4.8 不同温度下的以 40%煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线



图 4.9 不同温度下的以 35%煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线



图 4.10 不同温度下的以 30%煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线



图 4.11 不同温度下的以 25% 煤层气为燃料的燃料电池的 I-V、I-P 曲线图



图 4.12 不同温度下的以 H<sub>2</sub>和纯煤层气为燃料的燃料电池的 EIS 谱图

为了更好地说明电池的电化学性能,我们测试了开路状态下单电池的阻抗谱。 图 4.12 是以 H<sub>2</sub>和以煤层气为燃料时的阻抗谱图。如图所示,实轴上高频端的截距表 示欧姆阻抗(R<sub>ohm</sub>),主要来源是电解质,电极和导线的电阻;实轴上低频端截距表示 电池总的阻抗(R<sub>tot</sub>);低频与高频之间的截距则为电池的极化阻抗(R<sub>p</sub>),而 Rp 主要对 应的是电极部分 H<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>的吸附、扩散以及电荷转移等<sup>[73]</sup>。当温度为 850℃时,H<sub>2</sub> 和纯煤层气的极化阻抗的值分别为 0.224 和 0.397 Ω cm<sup>2</sup>。当温度为 700 和 650℃时, 电池的极化阻抗增大,电池的总阻抗 R<sub>tot</sub>主要由极化阻抗 R<sub>p</sub>所控制。

4.3.3 电池稳定性测试



图 4.13 以纯煤层气为燃料的燃料电池的操作稳定性测试图

为了检验和比较以低浓度煤层气为燃料的 SOFC 的稳定性,我们做了一系列的 放电性能测试。图 4.13 给出的是以纯煤层气为燃料时,单电池在 850℃下的稳定性 测试结果。在最初的一段时间内,电池的性能还基本稳定,在 40min 左右的时间, 电池性能下降比较明显,等到 80min 左右的时间,电池电压突降为零。后检查发现, 电池破裂。经分析,造成这种现象的原因正是由于积碳严重,碳包裹的镍颗粒从内 部生长,逐渐将电池的阳极结构破坏,以致破裂。我们对测试完的电池进行了 SEM 观测,如图 4.16(a)所示,阳极 Ni 颗粒明显变大,甚至出现片状石墨化结构,小的附 着颗粒表明确实有明显的积碳现象发生。

图 4.14 是以 50%煤层气为燃料时单电池在 850℃下的稳定性测试结果。在最初的 30min 内,电池的性能下降较快,随后,在最初的一段时间内,电池性能都能基本保持稳定,显示出了很好地稳定性。在 5 h 以后,电压开始出现大幅下降,电池性能衰减严重,并最终衰减为零。



图 4.14 以 50%煤层气为燃料的燃料电池的操作稳定性测试图

图 4.15 是以 25%煤层气为燃料时单电池在 850℃下的稳定性测试结果。因为测试时间长,数据采集过多,我们采用随机取点作图法作图。如图所示,同 50%煤层 气测试结果类似,在最初的 10 h 内,电池的性能下降较快,但不同的是,在剩余的时间里,电池性能保持稳定,并且一直到测试结束,电池的性能依然保持稳定。经 过我们分析,最初性能下降很快的原因可能是由于燃料气的切换,导致后通入的煤



图 4.15 以 25%煤层气为燃料的燃料电池的操作稳定性测试图

层气混合了前边残留的 H<sub>2</sub>,但随着反应的不断进行及测试时间的不断延长,燃料气的成分含量逐渐趋于稳定。我们对测试完的电池进行了 SEM 观测,如图4.16(b)所示,阳极结构依然保持着较好的空隙结构,未发现有明显的积碳现象发生。这表明了以25%煤层气为燃料的低浓度煤层气可以作为一种很好的直接发电的燃料。



图 4.16 以纯煤层气(左 a)和以 25%煤层气(右 b)为燃料的 燃料电池操作稳定性测试后的阳极 SEM 图



图 4.17 以纯煤层气(a)和以 25%煤层气(b) 催化性能测试后样品 XRD 图

图 4.17 为以纯煤层气和以 25%煤层气为燃料的催化性能测试后的 XRD 图,如 图所示,第一个峰表明以纯煤层气为燃料的催化剂测试后的碳含量明显高于以 25% 煤层气为燃料的催化剂,并且它的石墨化程度也较高。以上的结果也表明了以 25% 煤层气为燃料的低浓度煤层气可以作为一种很好的直接发电的燃料。

### 4.4 本章小结

本文主要研究了以不同浓度煤层气为燃料的固体氧化物燃料电池的发电性能及 稳定性,主要考察了催化性能,电化学性能,电池放电性能和操作稳定性。主要结 论如下:

- (1) 对于目前企业中作为废气排空处理的 CH4 含量在 30%以下的煤层气,我们发现, 25%煤层气配比的燃料表现出了很好的稳定性,可以直接作为固体氧化物燃料电 池的燃料使用。
- (2)以25%煤层气配比的燃料作为燃料电池的燃料时,由于燃料中可用燃料浓度略低, 需要加大气体流量。
- (3) 纯煤层气作为燃料电池的燃料时,会产生严重的积碳。低浓度煤层气作为燃料电 池燃料时,由于空气中的氧可以起到消除积碳的作用,所以电池不产生积碳。若

想直接利用更高浓度纯煤层气作为固体氧化物燃料电池的燃料,还需开发高性能 的抗积碳材料。

综上所述,以低浓度煤层气作为固体氧化物燃料电池的燃料发电是可行的,能够 获得较好的电池操作稳定性而且还不产生破坏电池结构的积碳现象。

# 第五章 结论与展望

## 5.1 结论

本文采用柠檬酸溶胶-凝胶法和甘氨酸燃烧法(GNP 法)首次自己合成了 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM)粉体。分别采用干压-共烧结法和流延-喷涂法制备了传统 NiO-YSZ|YSZ|LSM 结构的单电池,并以不同空气配比比例的煤层气为燃料,在 750-850℃范围内,对上述单电池进行了性能研究,主要考察了催化性能,电化学性 能,电池放电性能和操作稳定性,得出以下结论:

- (1) 对于目前企业中作为废气排空处理的 CH4 含量在 30%以下的煤层气,我们发现, 煤层气和空气配比为 25%的燃料表现出了很好的化学催化性能和电化学操作稳 定性,可以直接作为固体氧化物燃料电池的燃料使用。并且低浓度煤层气作为燃 料电池燃料时,由于空气中的氧可以起到消除积碳的作用,所以电池不产生积碳。
- (2) 在化学催化性能方面,850℃下,CH4 的转化率达到了 99%以上。在电化学稳定 性操作方面,850℃下,电池能够连续运行 168h 保持性能基本稳定。
- (3) 纯煤层气作为燃料电池的燃料时,会产生严重的积碳。若想直接利用更高浓度纯 煤层气作为固体氧化物燃料电池的燃料,还需开发高性能的抗积碳材料。

综上所述,以低浓度煤层气作为固体氧化物燃料电池的燃料发电是可行的,能 够获得较好的电池操作稳定性而且还不产生破坏电池结构的积碳现象。

### 5.2 展望

虽然目前已经确定 25%空气配比的煤层气可以直接作为固体氧化物燃料电池的燃料,但考虑到实际的应用,我们还有很多工作需要开展。

- (1)由于实际气体的浓度是浮动变化的,所以我们需要继续拓宽燃料电池的适用燃料浓度范围。并在低浓度煤层气中寻找到能使燃料电池稳定运行又不至于让阳极被氧化的最低燃料浓度;以及能够稳定运行而不产生积碳的最高燃料浓度。
- (2) 鉴于 YSZ 的高操作温度的要求,我们可以继续探索不同浓度煤层气做为燃料在

以 CeO2 基电解质材料为基础的中温固体氧化物燃料电池上的电池性能。

- (3) 拓宽燃料浓度范围的过程中,势必会遇到积碳问题,下一步是考虑通过加催化剂 涂层的方式,还是通过掺杂其他金属提高 Ni-YSZ 阳极的抗积碳性能,都还有待 研究。
- (4) 开发和应用更多先进的表征手段,从微观角度对阳极反应过程以及阳极积碳的机 理进行全方位的考察。另外,可以结合材料模拟和计算化学,从理论的角度分析 镍基阳极积碳的关键步骤,从而通过控制积碳的关键步骤来抑制积碳。

# 参考文献

- [1] 黄格省, 于天学, 李雪静. 国内外煤层气利用现状及技术途径分析. 石化技术与应用. 2010, 28, 341-346.
- [2] 张志翔, 苑慧敏, 王凤荣, 孟素凤. 煤层气的化工利用进展. 现代化工. 2007, 27, 26-29.
- [3] 张强, 徐益谦. 煤层气作为燃料电池燃料的预处理及发电过程. 2000, 28, 32-34.
- [4] 周凡, 张保生, 龚小茂, 袁玉洁. 中国煤层气发电现状及发展趋势. 中国科技论 文在线.
- [5] 衣宝廉. 燃料电池: 原理、技术、应用 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2003.
- [6] 毛宗强. 燃料电池 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2005.
- [7] N. Q. Ninh. Ceramic fuel cells. J.Am.Ceram.Soc. 1993, 76, 563-588
- [8] 王艳华, 王欧, 林彬. 前景广阔的新型化学电源-燃料电池. 辽宁化工. 1998, 27(1), 10-12.
- [9] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali. An assessment of alkaline fuel cell technology. International Journal of Hydrogen Energy. 2002, 27, 507-526.
- [10] V. Mehta, J. S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. Journal of Power Sources. 2003, 114, 32-53.
- [11] S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni, Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. Journal of Power Sources. 2001, 102, 198-204.
- [12] T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano. Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells. Science. 2009, 325, 852-855.
- [13] H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H<sub>2</sub>/CO as fuel gas. Journal of the Electrochemical Society. 1996, 143, 3838-3842.
- [14] S. C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics. 2000, 135, 305-313.
- [15] M. Ni, D. Leung, M. Leung, Mathematical modeling of ammonia-fed solid oxide fuel cells with different electrolytes. International Journal of Hydrogen Energy. 2008, 33, 5765-5772.
- [16] L. Malavasi, C. A. Fisher, M. S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte

materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. Chemical Society reviews. 2010, 39, 4370-4387.

- [17] B.C.H Steele. Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells Cathodes and Anodes. Solid State Ionics., 1996, 86-88, 1223-1234.
- [18] N.Q. Minh, T. Takahashi. Science and Technology of Ceramic Fuel Cell. Eleasvier.. 1995, 147-156.
- [19] T. Kawada, N. Sakai, H. Yakolawa, et al. Characteristics of Slurry-coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cell. Electrochem.Soc.. 1990, 137, 3042-3049.
- [20] W. G. Bessler, M. Vogler, H. Stormer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffee. Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells. Phys Chem Chem Phys. 2010, 12, 13888-13903.
- [21] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering: A. 2003, 362, 228-239.
- [22] E. Wanzenberg, Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films. Solid State Ionics. 2003, 159, 1-8.
- [23] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs and C.H. Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell. Advanced Materials. 2000, 121, 1465-1469.
- [24] R.J. Gorte, J.M. Vohs and S. McIntosh. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics. 2004, 175, 1-6.
- [25] S. Tao, J. T. Irvine. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. Nature materials. 2003, 2, 320-323.
- [26] J. R. H. S. Primdahl, L. Grahl-Madsen, and P. H. Larsena, Sr-Doped LaCrO3 Anode for Solid Oxide Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society. 2000.
- [27] M. van den Bossche, R. Matthews, A. Lichtenberger, S. McIntosh. Insights Into the Fuel Oxidation Mechanism of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> SOFC Anodes. Journal of The Electrochemical Society. 2010, 157, 392-399.
- [28] A. Vincent ,J.L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources. 2010, 195, 769-774.
- [29] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough. Double perovskites as anode

materials for solid-oxide fuel cells. Science. 2006, 312, 254-257.

- [30] N. Q. Minh. Ceramic fuel cells. Journal of the American Ceramic Society. 1993, 76(3), 563-588.
- [31] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及其制备. [M] 北京:科学出版社. 2004, 20-98.
- [32] F. Zhao, A.V. Virkar. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. Journal of Power Sources. 2005, 141, 79-95.
- [33] Z. Shao, S. M. Haile. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature. 2004, 431, 170-173.
- [34] M. Asamoto, S. Miyake, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, H. Yahiro. Electrocatalytic performances of Ni/SDC anodes fabricated with EPD techniques for direct oxidation of CH4 in solid oxide fuel cells. Catalysis Today. 2008, 139, 77-81.
- [35] Z. Xie, W. Zhu, B. Zhu, C. Xia. Fe<sub>x</sub>Co<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>-SDC anodes for low-temperature solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta. 2006, 51, 3052-3057.
- [36] H. C. Park, A. V. Virkar. Bimetallic (Ni–Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-doped ceria electrolyte. Journal of Power Sources. 2009, 186, 133-137.
- [37] Z. Lv, X.Q. Huang, W.Liu. Properties and application of double alkali earth doped Ce<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>1.9</sub>. Journal of Rare Earths. 2002, 20(1), 47-50.
- [38] Z.P. Shao, S.M Haile. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Nature. 2004, 431, 170-173.
- [39] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furotani. Improved oxide ion conductivity of Co doped La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite type oxide. Solid State Ionics. 1998, 113-115(1), 585-591.
- [40] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda. Improvement of oxide ion conductivity and power density by doping Fe for Ga site of LaGaO3. J. Electrochem. Soc.. 2000, 147(4), 1332-1337.
- [41] T.Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi. Oxide ion conductivity in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxide and application for the electrolyte of solid oxide fuel cells. J. Mater. Sci.. 2001, 36, 1125-1130.
- [42] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa. Mixed electronic-oxide ionic conductivity and

oxygen permeating property of Fe-, Co-, or Ni- Doped LaGaO3 perovskite oxide. Solid State Ionics., 2000, 135(1-4), 631-636.

- [43] 王海霞, 蒋凯, 郑立庆等. 掺杂稼酸钥基电解质的研究进展. 中国稀土学报.2003, 21(6), 615-620.
- [44] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita. Doped LaGaO3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. Journal of the American Chemical Society. 1994, 116, 3801-3803.
- [45] M. Feng, J.B. Goodenough. A superior oxide-ion electrolyte. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. 1994, 31, 663-672.
- [46] K. Huang, J.B. Goodenough. A solid oxide fuel cell based on Sr-and Mg-doped LaGaO3 electrolyte: the role of a rare earth oxide buffer. J Alloy comp.. 2000, 303-304, 454-464.
- [47] 尧巍华, 唐子龙, 张中太. La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.85</sub> 固体电解质的合成及性能. 稀 有金属材料与工程. 2004, 33(3), 297-299.
- [48] 张乃庆, 吴宁宁, 孙克宁. 中温 SOFC 用 LaGaO3 基固体电解质制备. 电源技术. 2004, 28(7), 416-418.
- [49] T. Ioroi, T. Hara, Y. Uchimoto, Preparation of Perovskite-Type La1-xSrxMnO3 Films by Vapor-Phase Processes and Their Electrochemical Properties. II. Effects of Doping Strontium to LaMnO3 on the Electrode Properties. J. Electrochem. Soc.. 1998, 145, 1999-2005.
- [50] H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H. D. Wiemhofer, W. Gopelh, Active Reaction Sites for Oxygen Reduction in La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>/ YSZ Electrodes, J.Electrochem. Soc.. 1995, 142, 2659-2664.
- [51] H. U. Anderson, Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications. Solid State Ionics. 1992, 52, 33-41.
- [52] A. Hammouche, E. Siebert., A. Hammou. Thermal and electrochemical properties of the system La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> for high temperature solid electrolyte fuel cells. Mater. Res. Bull., 1989, 24, 367-380.
- [53] W.Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, Chem. Ing. Tech.. 1972, 44, 726.
- [54] H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko. Mechanism of reaction between lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia. J. AM. Ceram. Soc.. 1992, 75, 401-405.

- [55] 杨凌波,陈刚,胡克鳌.固体氧化物燃料电池连接材料研究与进展.材料导报, 2003,17,174-176.
- [56] I. Yasuda and T. Hikita. Electrical Conductivity and Defect Structure of Calcium -Doped Lanthanum Chromites. Journal of the Electrochemical Society. 1993, 140, 1699-1704.
- [57] W.J. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V Shemet, L. Singheiser. Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review. Materials at High Temperatures. 2003, 20, 115-127.
- [58] Y. Liu, Y. Bai, J. Liu. (Ni<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25-x</sub>Mg<sub>O</sub>)/YSZ anode for direct methane solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources. 2011, 196, 9965-9969.
- [59] X. Liu, Z. Zhan, X. Meng, W. Huang, S. Wang, T. Wen. Enabling catalysis of Ru-CeO<sub>2</sub> for propane oxidation in low temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources. 2012, 199, 138-141.
- [60] D. Ding, Z. Liu, L. Li,C. Xia, An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. Electrochemistry Communications. 2008, 10, 1295-1298.
- [61] Y. Jiang, A. V. Virkar. Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs. Journal of The Electrochemical Society. 2003 150, 942.
- [62] M. Homel, T. M. Gür, J. H. Koh, A. V. Virkar. Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources. 2010, 195, 6367-6372.
- [63] 张艾丽, 米有军. 不同方法制备压电陶瓷/聚合物复合材料及性能比较. 现代技术陶瓷. 2013, 3, 14-17.
- [64] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京,科学出版社, 2002.
- [65] W. Lai, S. M Haile. Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88, 2979-2997.
- [66] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. Catalytic steam reforming of dimethyl ether (DME) over high surface area Ce–ZrO2 at SOFC temperature: The possible use of DME in indirect internal reforming operation (IIR-SOFC). Applied Catalysis A: General. 2007, 320, 105-113.
- [67] A. Tomita, S. Teranishi, M. Nagao, T. Hibino, M. Sano. Comparative Performance of

Anode-Supported SOFCs Using a Thin  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  Electrolyte with an Incorporated  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}$  Layer in Hydrogen and Methane. Journal of The Electrochemical Society. 2006, 153, A956.

- [68] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano. Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs. Electrochimica Acta. 2003, 48, 2531-2537.
- [69] H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, Y. Xiong, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa, Feasibility of liquid hydrocarbon fuels for SOFC with Ni–ScSZ anode. Journal of Power Sources. 2007, 172, 67-71.
- [70] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S. I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte, O. H. Al-Madhi, B. O. Dabbousi. A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC. Journal of Power Sources. 2006, 155, 231-238.
- [71] S. H. Clarke, A. L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith, A. Swann. Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. Catalysis Today. 1997, 38, 411-423.
- [72] H. You, H. Gao, G. Chen, A. Abudula, X. Ding. The conversion among reactions at Ni-based anodes in solid oxide fuel cells with low concentrations of dry methane. Journal of Power Sources. 2011 196, 2779-2784.
- [73] Murray E. P., Barnett S. A.. (La, Sr)MnO<sub>3</sub> (Ce, Gd)O<sub>2-x</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2001, 143: 265-273.
- [74] H. Uchida, S. Suzuki, M. Watanabe. High Performance Electrode for Medium Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Mixed Conducting Ceria-Based Anode with Highly-Dispersed Ni Electrocatalysts. Electrochem solid S.L. 2003, 6 (9), A174-A177.
- [75] H. Uchida, T. Osuga, M. Watanabe. High-Performance Electrode for Medium Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Control of Microstructure of Ceria-Based Anodes with Highly Dispersed Ruthenium Electrocatalysts. J.Electrochem.Soc.. 1999, 146(5), 1677-1682.
- [76] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel. Nature. 2000, 404, 265-267.
- [77] C. Lu, W. L. Worrell, R. J. Gortel. SOFCs for Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte. Electrochem.Soc. 2003, 150 (3), A354-A358.

- [78] M. Mogensen, B. Kindl, B. M. Hansen. Proceedings of the Program and Abstracts of Fuel Cell Seminar, Phoenix, AZ. Washington, DC: Courtesy Associate Inc. 1990, 195.
- [79] M.G.H.M Hendriks, J.E ten Elshof, H.J.M Bouwmeester. Hendriks. Solid State Ionics. 2002, 146, 211-217.
- [80] H. Uchida, N. Mochizuki, M. Watanabe, High-Performance Electrode for Medium-Temperature Operating Solid Oxide Fuel-Cells-Polarization Property of Ceria-Based Anode with Highly Dispersed Ruthenium Catalysts in (H2 +CO2 +H2O) Gas. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(5), 1700-1704

# 附录──硼氧化物 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 的几何与电子结构

固体氧化物燃料电池阳极的积碳问题一直是困扰科研工作者的难题,为了探究 积碳的形成机理,各国工作者都展开了深入的研究。对阳极积碳机理的研究,需要 大型计算机和服务器作为支持,并且要有一定的计算化学基础,知道理论模拟的研 究方法与研究思路。本课题组长期以来一直致力于硼化学的理论计算模拟,通过多 年努力,积累了很多材料计算与模拟方面的经验。本着探寻解决实验工作中遇到的 困难的目的,结合课题组的优势,在攻读硕士学位期间,另外学习了材料的理论计 算与模拟,研究了新型硼羰基团簇 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 及其负一价和负二价离子 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>-<sup>72-</sup>,并分析 了它们的几何结构和成键特征。本课题的完成帮助我熟悉了材料模拟的方法与研究 思路,为下一步探究 SOFC 阳极的积碳形成机理做了很好地理论上的铺垫。

### 1 引言

硼氧团簇由于最近涌现出一批新型的分子结构和新的化学成键而备受关注,我 们最近的工作就是对这个方向的一个延伸。在硼氧团簇中,BB 键和 BO 键共同决定 了它们的结构特征。而硼羰基(boronyl, BO<sup>-</sup>)化学,因其展示出的类似于 CN、CO 的 稳定性已经引起了学界广泛兴趣,成为团簇科学最新的研究领域。研究表明,硼羰基 可以类似于 H 一样,作为一个一价的端基存在,这为硼氧团簇和硼烷之间的联系起 到了桥梁的作用。并且利用 BO/H 的等瓣相似性也可以设计出一些新的结构对应体, 例如:  $D_{\infty h}$  B(BO)<sub>2</sub><sup>0/-</sup>  $D_{3h}$  B(BO)<sub>3</sub><sup>0/-</sup>  $T_d$  B(BO)<sub>4</sub><sup>-</sup> 就能和像 BH<sub>n</sub><sup>0/-</sup> (n = 2-4)这些最简单 的硼烷分子很好地对应起来。

在本章节中,我们通过程序搜索和手工搭建的方式,并利用高斯程序对它们进行优化,最终确定了一系列新型的硼羰基化合物 *C*<sub>2</sub>, *B*<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>), *D*<sub>2</sub>, *B*<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (2, <sup>2</sup>B<sub>3</sub>u), 和 *D*<sub>2</sub>, *B*<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3, <sup>1</sup>A<sub>g</sub>) 的全局极小结构,并系统研究了它们的结构特征和成键分析。 *B*<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 系列团簇的研究结果,进一步证明硼羰基可以作为稳定的化学基团存在,并且与-H 有着等瓣相似性,同时也为硼羰基化物与碳氢化物之间可以建立一定的对应关系提供了佐证。

### 2 研究方法

本次研究采用 Coalescence Kick (CK) 和 Basin Hopping (BH)搜索程序,在 B3LYP/3-21G 水平下,对 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 及其一价和二价负离子的所有可能的异构体进行了广 泛搜索。然后将搜索出的异构体在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下,进行了进一步的能 量和频率的优化。另外,由于 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>-阴离子在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下存在一个小的虚频,我们又对它进行 CCSD/6-311+G\*和 CCSD(T)/6-311+G\*//B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上的优化,以确定它是全局极小结构。采用 AdNDP(适配性自然密度划分)和 CMO 对优化后的全局极小结构进行成键分析。PES 的模拟采用含时密度泛函的方法 进行计算。以上的计算均在 Gaussian 09 上执行。



3.1 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

3 结果

 $C_{2\nu}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>)的全局极小结构和键长如图 1(1)中所示。它的结构特征是以 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 六元环为核心骨架,两个硼羰基作为端基连接在六元环的两端。其中硼羰基的 键长都在 1.202–1.207 Å 范围内,展现出了典型的 B=O 三键的特征。硼羰基与其相 连的 B 之间形成的 BB 键的键长在 1.621–1.667 Å 内,是典型的 BB 单键。B<sub>4</sub>O<sub>2</sub>中的 BO 键和 BB 键的键长分别为 1.336–1.392 和 1.539 Å,它们的键长比普通的单键要短, 这是因为在 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 的环上形成了离域大  $\pi$  键。

图 2 给出了  $B_6O_4$  的异构体,从图中我们可以看出在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 第二个异构体的能量高出 15.67 kcal/mol,而剩下的异构体最少都比全局极小结构高 出 20 kcal/mol。这就很好的表明了  $C_{2\nu}(\mathbf{1}, {}^{1}A_{1})$  在势能面上是一个全局极小结构。 3.2  $B_6O_4^{-}$ 

从图 1 中可以看出,  $B_6O_4$ -的全局极小结构 (2,  ${}^{2}B_{3u}$ ) 拥有  $D_{2h}$ 的对称性。然而, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下,  $D_{2h}$ 的对称性却有一个–12 cm<sup>-1</sup>的虚频, 如果把它继续优化, 就会得到一个有着  $D_2$ 对称性的结构, 这个结构的四个 BO 基会绕着平面的 BB 的骨架, 有一个 17°的扭曲。我们怀疑这个小的虚频可能是由于 DFT 方法本身

56


图 2 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 的异构体及相对能量

的误差造成的,所以对  $D_{2h}$  对称性的结构在 CCSD/6-311+G\*下又进行了进一步的优化,结果这个-12 cm<sup>-1</sup>的虚频转变为 19 cm<sup>-1</sup>的实频。并且在 CCSD(T)/6-311+G\*//B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下的单点计算的结果也表明, $D_{2h}$ 的结构在能量上比  $D_2$ 结构的要稳定 0.13 kcal/mol。基于以上的运算结果,我们相信  $B_6O_4^-$ 



图 3 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>-的异构体及相对能量

阴离子的全局极小结构为 $D_{2h}$ 的结构对称性。从图 3 中我们也可以看出,在所有的异构体当中,六元环的结构 $C_{2\nu}$  (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)明显在能量上高出 17.36 kcal/mol。

 $D_{2h}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (2, <sup>2</sup>B<sub>3u</sub>)的全局极小结构如图 1 所示,有一个 B<sub>2</sub> 的骨架,周围连接着 四个端基-BO,且所有的原子都是共平面的。B<sub>2</sub> 骨架中在 B3LYP 的 BB 键长为 1.656

Å, BO 基团与 B<sub>2</sub>之间的 BB 键长为 1.658 Å, 这些都是电信的 B-B 单键的特征。端 基 BO 键长为 1.215 Å, 也是典型的 B=O 三键。

Cs 1A'+ D<sub>2h</sub> <sup>1</sup>A<sub>g<sup>+'</sup></sub> Cs <sup>1</sup>A'↔ Cs 1A'+ +53 cm<sup>-1</sup>+ +48 cm<sup>-1</sup>+ +31 cm<sup>-1</sup>+ +50 cm<sup>-1</sup>+ 28.39 kcal/mol 34.43 kcal/mole 34.76 kcal/mol 0.00 kcal/mol Cs 1A'+ Cs <sup>1</sup>A'↔ Cs 1A+ Cs 1A' +57 cm<sup>-1</sup>+ +48 cm<sup>-1</sup>+ +74 cm<sup>-1</sup>+ +33 cm<sup>-1</sup>+ 31.34 kcal/mole 38.42 kcal/mol 43.59 kcal/mol 48.28 kcal/mol Cs 1A'+ Cs 1A'+ Cs 1A1+1 Cs A'+ +38 cm<sup>-1</sup>+ +69 cm<sup>-1</sup>+ +51 cm<sup>-1</sup>+ +35 cm<sup>-1</sup>. 48.33 kcal/mol 50.18 kcal/mol 50.55 kcal/mol 54.42 kcal/mol C1 A Cs 1A1+ C<sub>s</sub> <sup>1</sup>A'<sub>+</sub> Cs 1A'+ +55 cm<sup>-1</sup>+ +85 cm<sup>-1</sup>+ +46 cm<sup>-1</sup>+ +27 cm<sup>-1</sup>+ 60.77 kcal/mol 68.22 kcal/mol 69.67 kcal/mol 71.88 kcal/mol

图 4 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下  $B_6O_4^{2-}$ 的异构体及相对能量

 $3.3 B_6 O_4^{2-}$ 

 $D_{2h}$  (3, <sup>1</sup>A<sub>g</sub>)B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 二价负离子的全局极小结构有和 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>一样的  $D_{2h}$  对称性结构,

它的  $B_2$ 中的 BB 键减少了 0.04 Å,四个 BO 基的键长为 1.233 Å,也是典型的三键特征。图 4 的异构体表明,在 B3LYP 水平下,其它的异构体在势能面上至少都高出 28.39 kcal/mol,这也表明  $B_6O_4^{2-}$ 的全局极小结构在势能面上的稳定性。

4 讨论

4.1 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>的成键特征



图 5 (a) $C_{2\nu}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>) 和(b) $D_{2h}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (2, <sup>2</sup>B<sub>3u</sub>)的 CMO 轨道图

B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 作为另一个拥有六元环的硼氧体系,它的 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub>环的 B/O 之比为 2:1。在 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 环的 24 个价电子中,2 个用来形成末端与 BO 基相连的 BB 键,12 个用来形成环上 的 BB 键和 BO 键,4 个是氧上的孤对电子,最后的 6 个是用来形成环上的 3 个离域 的 π 键,进一步的 CMO 轨道分析也证明了这一点。如图 5 所示,HOMO (b<sub>1</sub>), HOMO-10 (a<sub>2</sub>),和 HOMO-12 (b<sub>1</sub>)为 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub>环上的 3 个离域 π 轨道。为了更好的说明 它的成键特征,我们又进一步对它进行了 AdNDP 分析,如图 6 所示,成键分析结 果也表明 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>拥有三个和苯环相类似的 π 键。

和苯环不同的是, 在 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 环上的 π 电子云没有均匀分布。轨道成分分析表明, HOMO (b<sub>1</sub>)主要由 B1, B5 和 B3 的 2p<sub>z</sub>轨道组成,它们分别贡献 23%,23%,35%; HOMO-10 (a<sub>2</sub>)主要由 O7(48%)和 O8(48%)的 2p<sub>z</sub>轨道组成;HOMO-12(b<sub>1</sub>)包含了 B2 的 B 2p<sub>z</sub> 轨道,还有 O7 和 O8 的 O 2p<sub>z</sub> 轨道,它们分别贡献了 10%,39%,和 39%。 HOMO-10 和 HOMO-12 从 O7 和 O8 处得到的 O 2p<sub>z</sub>占 87%,表明这两个轨道本质 上是来源于O2pz的孤对电子。



图 6 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (1)和(b)苯环的 AdNDP 结果比较

为了更近一步的说明 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 的稳定性,我们对它进行了 NICS 值的计算。我们选择以 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 的中心和三个 B 原子的中心分别计算 NICS<sub>zz</sub>(1),结果分别为–7.17 和–15.29 ppm,而苯环在相同水平下的 NICS<sub>zz</sub>(1)值为–29.69 ppm。以上数据表明,在 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 不同区域的芳香性是不同的,并且对于 BO 体系,我们可以通过调整 B 和 O 的比例来达到调整芳香性的目的。

4.2 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-/2-</sup> 的成键特征

如图 7 所示, B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (**3**)的 AdNDP 分析结果表明, B<sub>2</sub> 的骨架包括一个 2c-2e σ 键 和一个 2c-2e π 键,这说明 B<sub>2</sub>是一个 B=B 双键。B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 相比 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>而言,少了一个 电子之后,结构也由闭壳层变为了开壳层,表现的特征便是它的 HOMO 轨道为单占 据,这也导致 B<sub>2</sub> 骨架的键级变成了 1.5。紧接着我们又分析了 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (*D*<sub>2d</sub>, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>)中(见图 2) BB 键的键级,结果为 1.0。这样从中性到负一价再到负二价, B<sub>2</sub> 骨架的键级从 1.0 变为 1.5 再变为 2.0,而它的键长分别为 1.635 Å, 1.656 Å, 1.614 Å。后两个的键长 比一般的键级为 1.5 和 2.0 的键长要长,这里面可能有三方面的原因:一是一价和二 价的负离子存在分子内的库伦排斥;二是四个 BO 基团要保持共平面的几何结构而 增加了排斥;三是六个 B 原子的共轭效应增加了 B<sub>2</sub> 的键长。



图 7 (a)B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3)和(b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>的 AdNDP 结果比较

从图 1 中我们可以很明显的看出, B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-/2-</sup>拥有和乙烯相类似的结构特征, 它们 都是完全平面体系, 都是有一个两原子的核心, 周围连接着四个单价的端基。并且 图 7 的 AdNDP 分析结果也表明它们的成键特征也非常相似: 二原子核心都有一个 2c-2e σ 键和一个 2c-2e π 键, 并且都连接着四个端基。

 $4.3 B_6 O_4$ ,  $B_6 O_4^-$ ,  $B_6 O_4^{-/2-}$ 的结构演变

从 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 到 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>再到 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>的结构变化非常明显,这也说明了每一个电子在形成结构的过程中都会有所贡献。先从 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>来说,它的 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub>环拥有 24 个价电子,去 掉外围形成 B-BO 键的两个电子和 O 的两个孤电子对,还有 18 个价电子,这刚好与 笨的 C<sub>6</sub>环的价电子数相等。这可能为 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 结构形成六元环的主要原因,并且电子 的离域也有利于结构的稳定。

当增加一个电子后,一些开放式的结构变得更有竞争性。尤其对于 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(2)和 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>(3)来说,结构中的四个 BO 基就会通过分子内的库伦排斥而更有利于形成共



为了为后续的实验工作提供理论依据,我们在 B3LYP 水平下对 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub>-阴离子进 行了光电子能谱的模拟。为了更好的说明结果,我们选择了阴离子中 D<sub>2h</sub> B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> (2,  ${}^{2}B_{3u}$ )的类乙烯结构和  $C_{2v}B_{6}O_{4}^{-}({}^{2}A_{1})$ 的类苯环结构。

如图 8(a) 所示,  $D_{2h} B_6 O_4^{-}(2, {}^{2}B_{3u})$  的结构在基态时的 VDE 值为 5.01 eV, 在第 一激发态时的 VDE 值为 6.74 eV。如此高的第一激发态的 VDE 值也表明了阴离子中 这个多出来的电子是被强烈的束缚着,这也与图 7 中的 HOMO 轨道相一致。

如图 8(b) 所示,  $C_{2\nu}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) 的结构 VDE 值为 2.68 eV, 比  $D_{2h}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>(2, <sup>2</sup>B<sub>3u</sub>) 的 VDE 值低了 2.3 eV。这样的结果就很好地说明了在阴离子的状态下,类乙烯的结 构比类苯环的结构更具有竞争力,而且这样的结果也和相对能量的高低结果相一致。 5 结论

通过 CK 和 Basin Hopping 等搜索程序的系统搜索与手工搭建,我们研究了一系 列新型硼羰基化物团簇  $B_6O_4^{0/-/2-}$ 。通过在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上对搜索得到的 低能量异构体进行优化和频率计算,最终确定了它们的全局极小构型,分别是  $C_{2\nu}$  $B_6O_4(1, {}^{1}A_1), D_{2h}B_6O_4^{-}(2, {}^{2}B_{3u}), 和 D_{2h}B_6O_4^{2-}(3, {}^{1}A_g)$ 。对结构 2,我们进行了更严 格的 CCSD/6-311+G\*优化和 CCSD(T)/6-311+G\*//B3LYP/aug-cc-pVTZ 点单能计算以 确保 DFT 计算的准确性。

 $C_{2\nu}$  B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 的结构特征是以 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 六元环为核心骨架,两个硼羰基作为端基连接在 六元环的两端。进一步的 AdNDP 成键分析显示 B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 结构中的 B<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 环拥有和苯环相 似的三个 6c-2e  $\pi$ 键,因此我们可以把 C<sub>2ν</sub> B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 看做苯的硼羰基类似物。

 $D_{2h} B_6 O_4^{-/2}$ 拥有类似于乙烯的结构特征,它们都分别以 B=B 双键作为结构核心, 周围连接着四个端基-BO,这样的结构特征类似于乙烯中的 C=C 双键及其周围的四 个端基 H 原子,因此我们可以把  $B_6O_4^{2-/-}$ 的化学结构式表述为  $B_2(BO)_4^{-/2-}$ ,类似于乙 烯的结构式  $C_{2}H_{4}$ 。有趣的是,  $D_{2h}$   $B_{6}O_{4}$ <sup>2-/-</sup>在电子结构上同乙烯也表现一定的对应关 系,成键分析表明它们的 B=B 上形成了与乙烯 C=C 类似的一个 2c-2e 的  $\sigma$  键,和一 个 2c-2e 的  $\pi$  键。C<sub>2v</sub> B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 和 D<sub>2h</sub> B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>2-/-</sup>在几何结构和成键上类似于苯和乙烯都很好 地表明了它们可以成为全局极小结构的本质所在。

我们还以  $D_{2h}$   $B_6O_4^-(2, {}^{2}B_{3u})$ 和  $C_{2\nu}$   $B_6O_4^-({}^{2}A_1)$ 为基础模拟了它们的 PES 光谱。这 也为以后在实验上表征该系列团簇打下良好的理论基础。

综上, B<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 系列团簇的发现, 进一步证明硼羰基可以作为稳定的化学基团存在, 同时也为硼羰基化物与碳氢化物之间可以建立一定的对应关系提供了佐证。

64

## 攻读学位期间取得的研究成果

- (1) Wei Wang, Qiang Chen, Ying-Jin Wang, Hui Bai, Ting-Ting Gao, Hai-Ru Li, Hua-Jin Zhai, and Si-Dian Li. Boronyl as a terminal ligand in boron oxide clusters: Hexagonal ring C<sub>2v</sub> B6O4 and ethylene-like D<sub>2h</sub> B<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>-/2-</sup>. PCCP. Submitted.
- (2) 王伟, 焦勇, 赵云, 李思殿. 低浓煤层气固体氧化物燃料电池的发电性能研究. 第 十七届固体离子会议

#### 致 谢

门前老树长新芽,院里枯木又开花。三年时间转眼过,留多少喜怒哀乐。回头 再望,不禁感叹:时间都去哪儿了?

一路走来,成长的路程都浸满了李思殿教授的心血。上课的时候,是李老师提 醒我要打好基础;放松的时候,是他督促我要抓紧实验;实验的时候,是他要求我 安全第一;犯错的时候,也是他教导我要知错能改。他教会我的不仅是学术上的创 新,更是一种对待人生和生活的态度,一种实事求是的态度,一种格物致知的精神。 我相信,这些宝贵的品质,会随着时间的流逝,在我的身上得到传承和发扬。

作为李老师第一个研究固体氧化物燃料电池的学生,我感到特别荣幸。因为是 新的方向和实验室,所以过程中遇到了许多困难和挑战,但同时我也学习到了更多 的东西。伴随着实验室的成长,我领略了开辟一个新的方向是多么的不易,知道了 一个实验室从无到有的积累是如此的艰辛,也学习到了一个新的团队如何才能通过 快速磨合发挥战斗力•••••• 我相信,这段经历,也会让我以后受益无穷。

只有走进科研的殿堂,才会发现创新的不易。实验能够取得进展,离不开老师 和同学们的帮助。在理论模拟方面,翟华金教授以其高深的学术修养与严谨的治学 态度也深深的影响着我,同时还帮我对理论模拟的论文进行了润色修改;陈强师兄 在模拟的细节和生活方面,给了我无微不至的关怀,我们同在一个实验室,也同住 一个宿舍,这份三年朝夕相处的深厚兄弟情我会永远铭记在心;还有课题组的吴艳 波老师和穆跃文老师,对我在高斯软件的使用过程中提供了耐心的指导;另外,实 验室的白慧师姐,田文娟师姐,张素燕同学,以及高婷婷和李海茹师妹,都在我的 理论学习过程提供了帮助,在我生病的时候,她们都给了我很大的关怀和鼓励,在 此对你们表示真诚的谢意,感谢科研路上有你们的陪伴!

在固体氧化物燃料电池的实验探索过程中,赵云老师给我了很大的支持!赵老师经常和我一起讨论、设计、修改实验方案,轮班连续通宵做实验,没有赵老师的帮助,我的实验不会取得这么好的结果;焦勇老师和陈绘丽老师在论文的润色修改方面给我提出了很好的修改意见;南京工业大学的邵宗平教授和华中科技大学的李箭教授对我的实验方案提供了非常有效的建议;还有课题组的吕海港老师,马灿良老师在实验细节上,都给我提供了一些新的解决思路;另外,实验室的王芬师妹和我是老乡,她在基础实验方面也替我做了很多的准备工作,赵俊红同学和张丽琴师妹也在实验过程中提供了帮助,在此对你们曾经给予我的帮助表示深深的感谢,祝

66

福你们以后快乐幸福!

论文的投稿过程中,离不开每一位审稿人以及评审本论文的专家、教授提出的 宝贵意见,谢谢你们!还要感谢煤转化国家重点实验室开放课题、国家自然科学基 金(201243004、21373130)、山西高层次人才引进计划(2013081018)的经费支持。

终于触摸到了学生时代的终点,十几年的求学生涯中,都是朴实勤劳的父母做 着我忠实的后盾,让我可以在学校里安心读书。对于他们的感激之情,已经无法用 语言来表达,只能用以后的行动来回报他们的付出!还有爷爷奶奶和姑姑,他们在 我成长的过程中,为我操了很多心,祝愿他们身体健康!最后还要感谢我的未婚妻--姬静静博士,一起走过的这五年时光,是相濡以沫为梦拼搏的五年,未来的日子, 我们还要一起前进,用时间去书写属于我们自己白头偕老的故事,感谢人生路途, 有你相伴!

三年的时光,伴随着成长的经历,已深深地融入到了我的身体里,转化成了思想的成熟与行动的稳重,我将带着这些美好的经历和爱我的人的期待,创造未来属于我的辉煌!

#### 致谢

# 个人简况及联系方式

个人简况:

姓名:王伟

性别:男

出生年月: 1989.03.23

籍贯: 山西省永济市

联系方式: 15235353841

电子信箱: wangwei@sxu.edu.cn

### 承诺书

本人郑重声明:所呈交的学位论文,是在导师指导下独立完成的, 学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在 读期间学位论文相关的内容,将承担法律责任。除文中已经注明引用的 文献资料外,本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过 的成果。

作者签名:

20 年 月 日

## 学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校 有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档,允许 论文被查阅和借阅,可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位 论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全 部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名:

导师签名:

20 年 月 日