

中温固态质子导体和燃料电池

朱 斌

(乌普萨拉大学技术系, 瑞典)

[摘要] 由于缺少合适的固态质子导体, 使用固态质子导体的燃料电池的发展相对缓慢, 因此, 对质子导体的研究具有理论和应用双重重要意义。本文介绍新颖离子传导电解质体系的含氧酸盐和熔盐相-陶瓷复合共相材料。这些材料已被成功使用为中温质子导体。

质子在这些材料中传导的发现, 引进了一个崭新的质子导体和概念, 并开始了一个新型的研究领域——中温固态质子导体和燃料电池。这些材料的特征是离子和质子导电同时并存, 由此产生了许多有趣的离子运输、扩散和电化学过程。业已研究的材料大多数具有一个面心立方结构或两相复合材料, 本文对这些材料提出了两种典型质子结合键态和质子传导机理: 一种是基于“Paddle-wheel”机理的单质子跳跃并伴随 H-键的重新取向, 这适用于硫酸盐及有关复合材料; 另一种是界面传导机理, 这适用于硝酸盐及相应复合材料。

这些新材料有高的质子电导率, 如在 300—600℃ 温区, 其质子电导率可达 10^{-2} — 10^{-1} S/cm, 并具有良好的应用成果, 如在 0.75V 下可获得 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。

[关键词] 固态质子导体, 燃料电池, 中温, 含氧酸盐, 盐-陶瓷复合物

1 引言

作为解决人类面临的日益紧迫的能源短缺和环境污染等危机的有效手段, 燃料电池必将在未来的世纪里扮演极为重要的角色。比如, 它有可能代替火力发电, 形成强大的燃料电池发电网; 它也能用作各类机动车辆的动力源, 消除车辆废气造成的污染公害。

近年来, 国际上固态燃料电池的研究及商品化活动主要集中于高温氧化物燃料电池(电池操作温度约 1 000℃), 用于该项研究的投资近亿美元。高温燃料电池起源于 60 年代^[1], 历时 30 余年, 至今仍在商品化上徘徊。究其原因, 在于其固有的高温限制和特殊高温材料的使用及附设恒温系统, 导致成本昂贵, 使得其商品化有很大的难度和较长的时间。尽管如此, 燃料电池是未来世界的能源^[2, 3], 世界上许多国家如美、日、澳、加、德、法、荷、英、比利时、丹麦、瑞士、挪威、瑞典等国都纷纷投入巨款和大量人力物力去研究, 预计 2000 年将会有商品化的高温燃料电池批量生产投放国际市场。

与高温燃料电池相比, 中温(300—600℃ 下操作)固态燃料电池具有更广泛的材料选择, 应用前景更加诱人^[4-6]。由于在相当长时间内人们的注意力集中于高温, 未探索中温的可行性, 中温燃料电池一直未得到应有的重视和发展。所以, 中温固态燃料电池的研究和开发无论在基础学科、应用研究还是经济效益方面都有不可估量的价值。

本文于 1995 年 11 月 9 日收到。

2 中温燃料电池的固态质子导体

燃料电池的关键部分是电解质, 它可以是质子导体、氧离子导体或者其它相关离子导体, 如 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-$ 等离子导体。

以含氧酸盐及盐-陶瓷复合物为基的中温固态质子导体是新型的离子传导电解质体系。特别是由一个无机的刚性基质材料吸附高离子传导特性的熔盐相组成的复合电解质材料, 例如 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 $300\text{—}600^\circ\text{C}$ 具有 $10^{-3}\text{—}10^{-1}\text{ S/cm}$ 的质子电导率, 已被成功地应用于中温燃料电池^[4-6]。在这种材料中, 高度可动的质子以非常低的浓度存在, 并能导致异常高的质子电导率, 其质子传导机理本身就是一个非常有意义的探讨课题。

人们发现高的质子电导率, 存在于一类具有开放立方结构的含氧酸盐, 如面心立方结构(结构示意图如图1)的 Li_2SO_4 , M_3PO_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 和 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。以立方结构 Li_2SO_4 为例, 硫酸根阴离子团 SO_4^{2-} 存在于面心结构的格点位置。在以阴离子团组成的面心立方结构存在着二类空间位置: 一类为四面体, 一类为八面体相关位置。中子散射的实验^[7]证实, Li^+ 离子存在于四面体的相关位置, 反映了 Li^+ 阳离子和 SO_4^{2-} 阴离子团之间的强的耦合相关运动, 即所谓的 ‘Paddle-Wheel’ 机理^[8, 9]。当 Li_2SO_4 置于含氢的气氛中, 氢能被吸附于阴离子团而被质子化, 由于质子非常小, 所吸附的质子不能占据正常的离子位置, 而被硫酸根离子的氧电子云所结合, 以吸附态存在于材料中, 导致质子传导现象。这种现象的发现, 无疑在基础研究学科中引入了一个崭新的质子导体的概念。在这类材料中, 质子不是构成材料的组分和结构相的主要成份, 而只是以少量吸附态存在。与低温含水化合物的质子导体相比, 此类导体在热、化学和结构上具有更好的稳定性。

3 质子传导机制

针对不同的电解质体系, 两种典型的质子键合态和传导机制被提出。一种是适合于硫酸盐及其复合物盐-陶瓷体系的单质子跳跃机制, 在这种机制中, 吸附于硫酸根离子团的质子借助于硫酸根团的快速旋转, 从一个根团到另一根团产生跳跃, 从而导致质子的传导过程。这种机制表征的质子传导过程可分为四个步骤, 如图2所示: 步骤1, 质子吸附于硫酸根团; 步骤2, 质子的停留形成了过渡的亚硫酸根离子团 HSO_4^- ; 步骤3, 即所谓的 ‘Paddle-wheel’ 机制所描述的阴离子团的快速旋转运动, 使所吸附的质子从一个方位被转移到一个新的方位, 但并未发生平移; 步骤4, 阴离子团的快速旋转运动造成离子团周围势场的起伏, 在某个适合的势垒, 质子能从一个根团跳跃到另一个根团, 从而完成质子的迁移, 形成质子在离子团间的跳跃传导过程。

第二种质子传导机制是质子在硝酸盐复合物电解质中的界面传导。在这种机制中, 质子的传导起源于离子传导相和刚性绝缘基质相之间界面上吸附的质子, 它们以弱键合态存在, 导致了质子的传导过程。以 $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为例, (图3所示) 由于 Al_2O_3 相的存在, 打断了 Rb-NO_3 的强键合态^[10], 提供了质子络合的机会, 从而形成 $\text{RbNO}_3\text{-H-Al}_2\text{O}_3$ 界面吸附的弱键合态, 导致质子的界面传导过程。这两种机制较好地解释了含氧酸盐及其盐-陶瓷复合物的质子传导现象。

4 应用前景

使用含氧酸盐及复合材料为电解质的中温燃料电池是相当成功的。在 400℃ 下，典型的电池性能是：在 0.75V 放电电压下，电流密度可达 300 mA/cm²。这个电池性能指标是完全可以与高温（1000℃）下氧化物燃料电池性能相媲美的。和高温燃料电池相比，含氧酸盐及相关复合材料电解质的中温燃料电池有许多竞争的优点，如成本低廉、操作温度低、易操作易制备、工艺简单等。因此，这种中温燃料电池可望有诱人的应用前景。

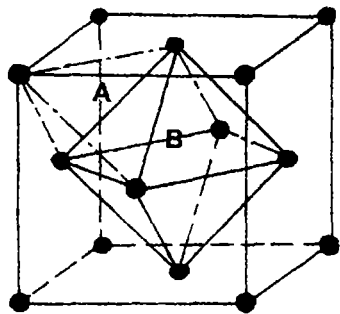


图1 面心立方结构示意图。A 和 B 分别为点阵中的四面体和八面体空位。

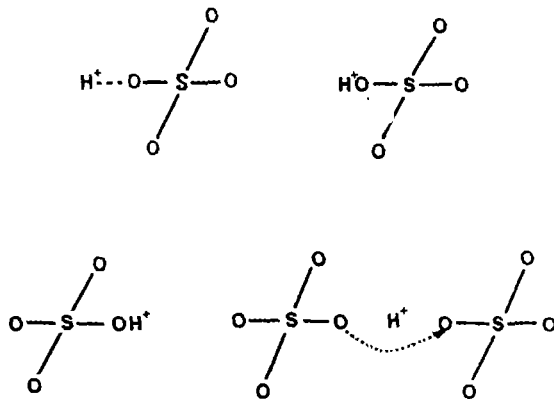


图2 质子在硫酸盐及其复合电解质中的传导过程

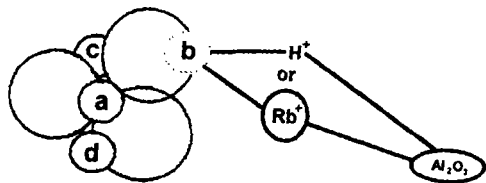


图3 质子在硝酸盐复合电解质中的传导。图中 a, b, c, d 为非等价的 Pb²⁺ 离子与 NO₃⁻ 阴离子团的键合位置。

参 考 文 献

- [1] Weissbart J, Ruka. RJ. *Electrochem. Soc.*, 1962, **109**: 723.
- [2] *Solid Oxide Fuel Cells*, edited by C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochem. Soc., INC. USA, 1993.
- [3] Kartha S, Grimes P. *Physics Today*, 1994, Nov. : 54.
- [4] Zhu B, Mellander B-E. *Solid Oxide Fuel Cells*, ed. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochem. Soc., INC. USA, 1993, p156.
- [5] Zhu B, Mellander B-E. *J. Power Sources*, 1994, **52**: 289.
- [6] Heed B, Zhu B, Mellander B-E, Lunden A. *Solid State Ionics*, 1991, **46**: 121.
- [7] Kaber R, Nilsson L, Andersen N H, Lunden A. *J. Phys. C*, 1992, **4**: 1925.
- [8] Lunden A, Thomas J O. in: *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, ed. T. Takahashi, World Sci. Pub., Singapore, 1989, p45.

[9] Lunden A, Bengtzelius A, Kaber R, et al. *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**: 89.

[10] Zhu B, Mellander B -E, Stjena B. *Solid State Comm.*, 1994, **91**: 709.

INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID PROTONIC CONDUCTORS AND FUEL CELLS

Zhu Bin

(Department of Technology, Uppsala Univ. Sweden)

Abstract The development of solid state fuel cells using proton electrolytes has been relatively slow due to the shortage of suitable proton conductors. Studies on proton conductors are of great significance to both theory and applications. In this paper, it has been introduced that solid protonic conductors based on oxyacid salts and salt-ceramic composites are a novel ionic conducting electrolyte system. Especially, salt-ceramic composite materials, which consist of an inorganic rigid matrix in which molten phase is incorporated, are successfully used as proton conductors at intermediate temperature fuel cells.

The discovery of proton conduction in these materials introduces a new concept of proton conductors and starts a new research field for "Intermediate temperature solid proton conductors and fuel cells". A characteristic of these materials is that ionic and protonic conduction take place simultaneously, which brings about interesting transport and diffusion phenomena and electrochemical processes. Most studied materials investigated in this work have a face centred cubic structure or two-phase materials. Two typical proton bond states and proton conduction mechanisms have been suggested and discussed for these new materials. One is single proton jump accompanying the hydrogen bond reorientation due to "Paddle wheel" mechanism for the sulphates and sulphate-ceramic composites and another is interfacial proton conduction for the nitrate-ceramic composites.

These new materials have high proton conductivity (10^{-2} to 10^{-1} S/cm, 300 to 600°C) and good applications. For instance, a current density of 300 mA/cm² at 0.75V has been reached for the fuel cell.

Key words solid state proton conductor, fuel cell, intermediate temperature, oxyacid salt, salt-ceramic composite