

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510117739.1

[45] 授权公告日 2008年6月4日

[11] 授权公告号 CN 100392894C

[22] 申请日 2005.11.9

[21] 申请号 200510117739.1

[73] 专利权人 中国科学院过程工程研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北二条  
1号

[72] 发明人 朱庆山 赵立

[56] 参考文献

US3970474 1976.7.20

US6692861B2 2004.2.17

Carbon - air fuel cell without a reforming  
process. Strahinja Zecevic, Edward M. Patton,  
Parviz Parhami. Carbon, Vol. 42. 2004

审查员 路忠琴

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李柏

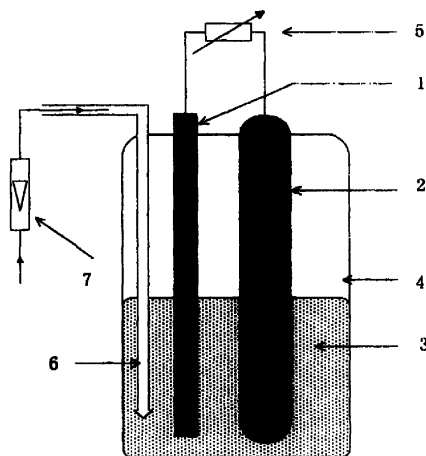
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

直接碳燃料电池阴极材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于燃料电池材料技术领域，特别涉及直接碳燃料电池阴极材料及其制备方法。所述的直接碳燃料电池阴极材料是稀土氧化物复合阴极材料，由以下成分按摩尔百分含量组成：50~90%的Ni、1~18%的 $Gd_2O_3$ 、1~20%的 $CeO_2$ 、0.5~7%的 $La_2O_3$ 、1~7%的 $Nd_2O_3$ 、0.5~7%的 $Yb_2O_3$ 、1~4%的 $ZrO_2$ 、1~4%的 $MgO$ 。该阴极材料的特征在于可以提高直接碳燃料电池在中低温工作时的功率密度和电流密度，并降低直接碳燃料电池的工作温度。



1. 一种直接碳燃料电池阴极材料，其特征是：所述的直接碳燃料电池阴极材料为复合阴极材料，其包含稀土氧化物，由以下成分按摩尔百分含量组成：

Ni	50~90%
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~18%
CeO <sub>2</sub>	1~20%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~7%
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~7%
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~7%
ZrO <sub>2</sub>	1~4%
MgO	1~4%。

2. 一种根据权利要求 1 所述的直接碳燃料电池阴极材料的制备方法，其特征是：该方法包括以下步骤：

(1) 称取占直接碳燃料电池阴极材料摩尔百分含量 50~90%的 Ni、1~18%的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~20%的 CeO<sub>2</sub>、0.5~7%的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~7%的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5~7%的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~4%的 ZrO<sub>2</sub>、1~4%的 MgO，用研磨机充分混磨后，取出烘干；将所得阴极粉料置于模具中，在 100~400MPa 压力下单向加压制成厚度 1.5~6mm 坯体；

(2) 将步骤 (1) 得到的坯体置于热压炉中，在惰性气体保护下升温至 700℃~1250℃，升温速率为 5~10℃/min，压力为 0.1~10MPa，恒温，降至室温后取出即得到直接碳燃料电池稀土氧化物复合阴极材料。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征是：所述的恒温时间是 0.5~10 小时。

## 直接碳燃料电池阴极材料及其制备方法

### 技术领域

本发明属于燃料电池材料技术领域，特别涉及直接碳燃料电池阴极材料及其制备方法。

### 背景技术

直接碳燃料电池（Direct Carbon Fuel Cell）具有能量转换效率高、环境友好（无  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  排放，无噪音污染）、燃料适应性广（可直接使用煤、煤的衍生物等各种含碳化石燃料）等突出优点。与传统热机相比，直接碳燃料电池可提高煤炭及各种含碳化石燃料在能量转化中的转化效率，最大程度的将含碳化石燃料化学能转化为电能。

目前国际上 DCFC 相关专利以及研究内容多集中在 DCFC 内部结构、电解质组成优化、电极材料改进等方面。1896 年的美国专利 555511，使用熔融  $\text{NaOH}$  和  $\text{KOH}$  做电解质，纯铁和焦炭做电极，工作温度  $500^\circ\text{C}$ ，此专利最早提出直接碳燃料电池的概念和原型，提出在电解质中添加碱性氧化物以解决电解质变质老化问题。此专利的主要问题在于 DCFC 功率密度和电流密度较低。1976 年的美国专利 3970474，使用熔融碳酸盐做电解质，熔融金属铅、铋、锑与碳混合作为阳极材料，此 DCFC 在  $805^\circ\text{C}$  工作时，最大功率密度为  $21 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。该专利中 DCFC 的主要问题在于工作温度高，电极和电池结构件腐蚀严重，燃料电池功率密度和电流密度较低。2001 年的美国专利 6200697，使用石墨、不锈钢做电极，熔融碱混合物做电解质，同时添加其它碱性氧化物以解决电解质变质问题。此专利中 DCFC 工作温度为  $400^\circ\text{C}$ ，开路电压（Open circuit voltage） $0.715\text{V}$ ，最大电流密度  $98\text{mA}/\text{cm}^2$ ，此专利提出一种 DCFC 结构以及一种解决电解质变质的方法。2004 年的美国专利 6692861，提出一种高温（ $1000^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ ）固体电解质 DCFC，其功率密度约为  $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 。此专利提出一种熔

融碳酸盐电解质 DCFC，工作温度 1000℃。工作温度高、功率密度低是此种 DCFC 的不足之处。文献[S. Zecevic, E. M. Patton, P. Parhami, Carbon 2004, 42, 1983~1993.]中使用不同的阴极材料（低碳钢、镍、泡沫镍、Fe<sub>2</sub>Ti 等）对 DCFC 输出性能进行测试，所得最大电流密度 270 mA/cm<sup>2</sup>，最大功率密度 60 mW/cm<sup>2</sup>，电解质为熔融碱混合物，工作温度 630℃。文献[N. J. Cherepy, P. Krueger, et al., Journal of The Electrochemical Society. 2005, 152, A80~A87]中使用不同阳极材料（焦炭、无烟煤、活性炭等）对电池伏安特性进行测试，电解质为熔融碳酸盐混合物，工作温度 800℃，所得最大电流密度约为 150 mA/cm<sup>2</sup>，最大功率密度为 80 mW/cm<sup>2</sup>。

目前国际上 DCFC 相关专利和主要研究集中在改进、优化电解质组成、改进内部结构以及开发新型 DCFC、测试电极材料性能等方面，涉及如何提高直接碳燃料电池功率密度以及如何降低工作温度的发明较少。当前国外最新 DCFC 可在高工作温度下（800℃~1000℃）获得较高功率密度，但中低温（500℃~650℃）运行时功率密度和电流密度较低。功率密度低这一问题阻碍了 DCFC 的实际应用，因此提高功率密度和电流密度成为 DCFC 发展中需要解决的问题之一。此外，直接碳燃料电池在高温下运行不可避免地存在许多问题：(1)燃料电池在高温运行时运行维护的成本较高；(2)直接碳燃料电池电解质一般使用熔融碱或熔融碳酸盐，温度升高电池内部及结构件受电解质腐蚀加剧；(3)高工作温度对电极材料的要求较高。因此，降低运行温度是直接碳燃料电池研究领域需要解决的问题；同时，如何在降低 DCFC 操作温度的同时获得较高的功率密度成为 DCFC 发展中需要解决的难点问题之一。

## 发明内容

本发明的一目的是提供一种直接碳燃料电池阴极材料，使用这种稀土氧化物复合阴极材料的 DCFC 在中温（600℃）运行时，可以获得较高的功率密度和电流密度，在低温（500℃）运行时，仍可获得较高的功率密度和电流密度。

本发明的另一目的是提供一种直接碳燃料电池阴极材料的制备方法。

本发明的直接碳燃料电池阴极材料为复合阴极材料，其包含稀土氧化物，由以下成分按摩尔百分含量组成：

Ni	50~90%
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~18%
CeO <sub>2</sub>	1~20%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~7%
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~7%
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~7%
ZrO <sub>2</sub>	1~4%
MgO	1~4%。

本发明的直接碳燃料电池阴极材料的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 称取占直接碳燃料电池阴极材料摩尔百分含量 50~90%的 Ni、1~18%的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~20%的 CeO<sub>2</sub>、0.5~7%的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~7%的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5~7%的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1~4%的 ZrO<sub>2</sub>、1~4%的 MgO，用研磨机（行星式球磨机）充分混磨后，取出烘干；将所得阴极粉料置于模具中，在 100~400MPa 压力下单向加压制成厚度 1.5~6mm 圆柱型坯体；

(2) 将步骤 (1) 得到的坯体置于热压炉中，在氮气气氛保护下升温至 700℃~1250℃，升温速率为 5~10℃/min，压力为 0.1~10MPa，恒温 0.5~10 小时，降至室温后取出即得到本发明的直接碳燃料电池稀土氧化物复合阴极材料。

使用本发明直接碳燃料电池阴极材料的 DCFC 在 630℃工作时，最大功率密度 102mW/cm<sup>2</sup>，最大电流密度 476mA/cm<sup>2</sup>，提高了 DCFC 在中温时的功率密度和电流密度。使用本发明的直接碳燃料电池阴极材料的 DCFC 在 500℃工作时，最大功率密度 72mW/cm<sup>2</sup>，最大电流密度 328mA/cm<sup>2</sup>，使用本发明直接碳燃料电池阴极材料的 DCFC 可以在 500℃时获得较高的输出性能，即降低了 DCFC 的工作温度。

本发明所提供的 DCFC 稀土氧化物复合阴极材料还具有以下特点：该阴极材料不含贵金属，制造成本低廉；本发明中稀土氧化物复合阴极材料采用的制备工艺简单，适合于大规模生产，有利于推动直接碳燃料电池的

产业化。使用该阴极材料的燃料电池放电性能稳定，阴极材料不溶解，不会污染熔融电解质；

### 附图说明

图 1. 本发明提供的直接碳燃料电池结构示意图。

图 2. 本发明提供的稀土氧化物复合阴极材料直接碳燃料电池在 500℃ 及 630℃ 工作时电池的伏安特性曲线图。

附图标记

1. 阴极          2. 阳极          3. 电解质          4. 氧化铝坩锅  
5. 负载          6. 导气管          7. 流量计

(□) 500℃ 电压—电流密度曲线    (Δ) 500℃ 功率密度—电流密度曲线

(■) 630℃ 电压—电流密度曲线    (▲) 630℃ 功率密度—电流密度曲线

### 具体实施方式

下面结合实例和附图详细说明本发明。

实施例 1~10 稀土氧化物复合阴极材料的组成及制备工艺。

根据表 1 中所列的各组分摩尔百分含量，分别称取分析纯的 Ni、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>，用行星式球磨机充分混磨后，取出烘干。将粉料置于直径 30mm 模具中，在 100~400MPa 压力下单向加压压制成厚度 1.5~6mm 圆柱型坯体。将坯体置于热压炉中，在氮气气氛保护下升温至 700℃~1250℃，压力为 0.5~10MPa，恒温 0.5~10 小时，然后降至室温后取出，形成 DCFC 阴极材料待用。

表 1. 阴极材料组分表(摩尔百分含量)

实施例	Ni	CeO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1	58.5	17.5	2.5	4	4	7	3	3.5
2	62	16	1.5	3.5	4	7	3	3
3	64.5	14	5	3	3.5	6	3	1
4	66	12	4.5	4	3.5	6	1	3
5	69	10	2	5	3	4	3	4
6	71.5	8.5	1.5	2.5	4.5	7	2	2.5
7	72	7	7.5	2.5	3	3	1	4
8	74	6.5	8	3	3.5	3	1	1
9	76	5	1.5	5.5	5	4	2	1
10	79.5	4.5	10	1	1	2	1	1

### 实施例 11 构建 DCFC 单元电池

分别称取分析纯的 NaOH、LiOH、KOH、Al(OH)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，按占电解质摩尔百分含量混合，NaOH 20~30%、LiOH 10~20%、KOH 40~50%、Al(OH)<sub>3</sub> 10~30%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~15%，充分混合后，取出烘干作为电解质。阳极与阴极间距为 0.5~5cm，阴极空气流量为 10~100ml/min。阳极材料为石墨，阴极分别为实施例 1~10 的材料。工作温度 500℃~630℃。直接碳燃料电池单元电池结构如图 1 所示。

### 实施例 12 功率密度测试

将实施例 3 的稀土氧化物复合阴极材料，置于 DCFC 单元电池中测试 DCFC 伏安特性曲线。分别在 500℃与 630℃时测量 DCFC 功率密度与开路电压随电流密度的变化曲线。电极有效面积 3.23cm<sup>2</sup>。电池的伏安特性如图 2 所示，可以看出，500℃时 DCFC 的最大功率密度 70mW/cm<sup>2</sup>，最大电流密度为 328mA/cm<sup>2</sup>；630℃时 DCFC 的最大功率密度为 102mW/cm<sup>2</sup>，最大电流密度为 467mA/cm<sup>2</sup>。表 2 是 500℃和 630℃下，DCFC 的实验参数和电池性能数据。

表 2. 500℃和 630℃ DCFC 参数及性能

工作温度	最大电流	最大电流密度	最大功率密度	最高开路电压	j-V 曲线斜率
500℃	1.06A	328 mA/cm <sup>2</sup>	70 mW/cm <sup>2</sup>	0.77V	2.07Ωcm <sup>2</sup>
630℃	1.51A	467 mA/cm <sup>2</sup>	102 mW/cm <sup>2</sup>	0.81V	1.38Ωcm <sup>2</sup>

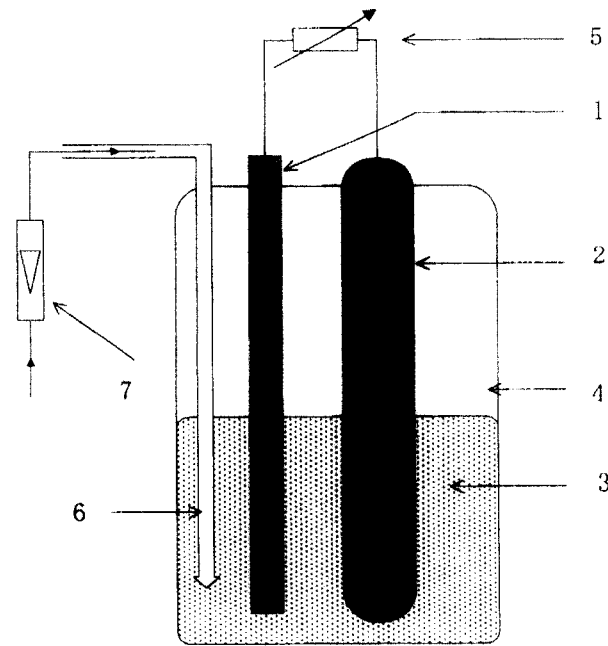


图 1

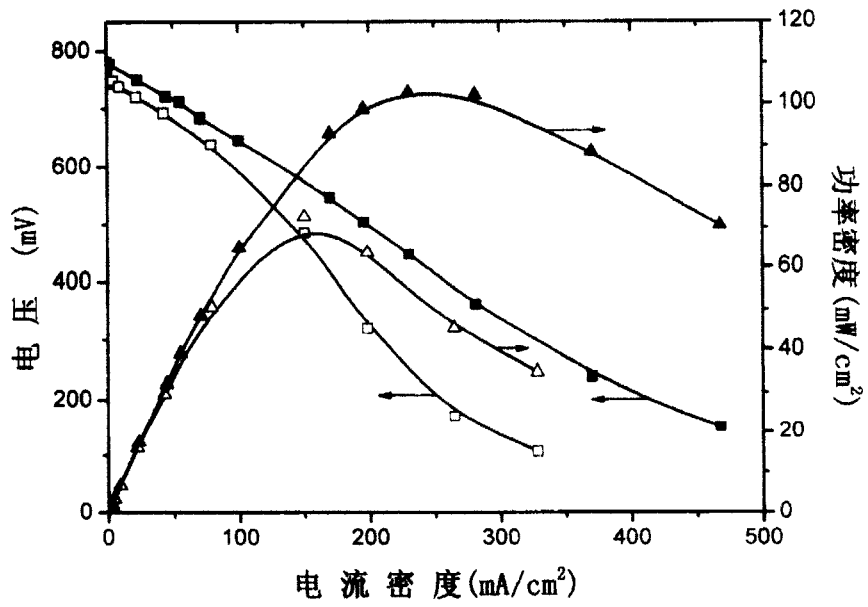


图 2