

熔融碳酸盐燃料电池材料的腐蚀与防护

曾潮流 吴维支

(中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)是一种通过氢或矿物燃料的氧化将化学能直接转化成电能的能源转化装置。目前电池一般由含Cr量为2~10% (mass)的多孔Ni-Cr合金阳极、 LiAlO_2 电解质板及多孔NiO阴极组成。单体电池间通过材质为Fe或Ni基合金的金属双极板串联连接。目前MCFC已达MW级水平,但主要电池材料的腐蚀极大地阻碍了其商业化应用。MCFC中的腐蚀主要表现为2种形式,即NiO阴极的溶解和金属部件如双极板的腐蚀。目前已有不少有关MCFC材料腐蚀的研究报道,但对其腐蚀机制仍未完全澄清。本文综述这方面的研究进展,并提出待澄清的若干问题。

关键词 熔融碳酸盐燃料电池 材料 腐蚀与防护

中图分类号 TG172.6*2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0147-05

CORROSION AND PROTECTION FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

ZENG Chaoliu, WU Weitao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT Molten carbonate fuel cell (MCFC) is an energy conversion device that converts chemical energy into electricity by oxidation of hydrogen or fossil fuels. The state-of-the-art MCFC consists of a porous anode made of nickel with 2 to 10% Cr chromium, a matrix tile of LiAlO_2 and a porous in situ oxidized and lithiated nickel oxide cathode. The cells are connected in series by metal bipolar plates usually made of Fe or Ni-based alloys. The development of the MCFC has reached the MW-scale pilot plant stage, but the corrosion problems of major materials greatly inhibit the commercial applications of the MCFC. Corrosion in the MCFC takes two principal forms, i. e. the dissolution of NiO cathode and the corrosion of hardware such as separator plates. Despite the relatively many papers, the corrosion mechanism in the MCFC still continues to be not fully understood. Present paper reviewed the research progresses in corrosion and protection of the anode, cathode and bipolar plates of the MCFC. Some problems yet to be elucidated were suggested.

KEY WORDS molten carbonate fuel cell, materials, corrosion and protection

燃料电池是一种将化学能直接转化为电能的发电装置。作为燃料电池的一种,熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)以发电效率高、电催化无需使用贵金属及环境友好等特点而受到重视,成为80年代以来美、日、欧重点发展的民用发电技术,并且它可以直接以煤气为燃料,特别适合我国国情。燃料电池技术已被列入我国“九五”重点科技攻关计划。MCFC是一种

高温燃料电池,工作温度为600~700℃,它主要由多孔金属阳极、多孔氧化物阴极、电解质板及导电双极板等组成(图1)。电解质是熔融碳酸盐,一般采用共晶 $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$ 。氧化剂为氧气或空气与 CO_2 的混合气,而燃料气为氢气、煤气或天然气。国外MCFC制备技术已相对成熟,但电池的低寿命、高成本仍严重阻碍了其商业化进程。其中,熔融碳酸盐电解质引起的电池材料的腐蚀是主要原因之一,它主要涉及氧化物阴极的溶解、阳极及双极板材料的腐蚀等。然而,在解决这一问题时仅考虑电池材料的腐蚀性能是不够的,因为作为电池材料还必须考虑其它性能如导电性能、电催化活性等。尽管目前在

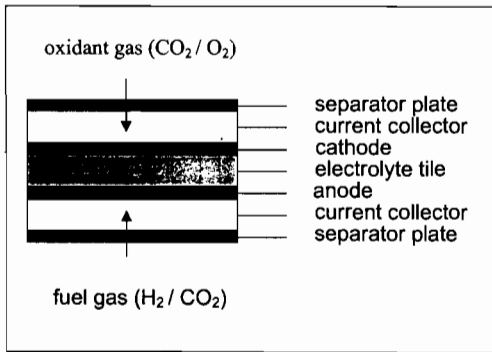


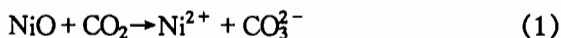
Fig.1 Schematic diagram of a molten carbonate fuel cell

MCFC 材料的腐蚀与防护研究方面已取得了长足进展,但无论是在电池材料的腐蚀机理,还是在耐腐蚀材料或防护涂层等方面仍有许多问题有待进一步澄清.本文将简要介绍这方面的一些研究成果及存在的有关问题.

1 电池阴极

目前 MCFC 阴极一般采用多孔 NiO,它是多孔金属 Ni 在电池升温过程中,经高温氧化而成.阴极气氛一般采用空气加 CO₂ 或氧气加 CO₂.在电池实际运行过程中,通常需在室温下对阴极气氛进行加湿处理.典型的阴极气氛是 15% O₂ - 30CO₂% - 55% N₂ + H₂O(g). 阴极工作电位约为 -50 ~ -100 mV(相对 Au 参比电极).当前 NiO 阴极面临的主要问题是,在电池运行过程中它可溶解于熔盐电解质中,产生的 Ni²⁺ 扩散进入电池的电解质板,并被电解质板阳极一侧渗透过来的 H₂ 还原成金属 Ni 而沉积在电解质板中,最终可导致电池短路,这一过程可用式(1)和(2)表示:

酸性溶解过程

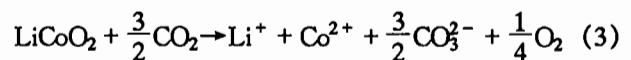


金属 Ni 析出过程

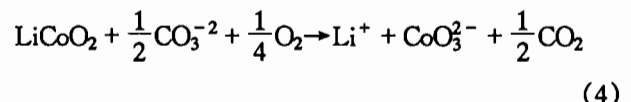


研究已表明^[1], NiO 的溶解机制及其溶解度与气氛中的 CO₂ 分压有关.在高 CO₂ 分压(>10⁴ Pa) 情况下,发生式(1)所示的酸性溶解,溶解度与 CO₂ 分压成正比,而与气氛中的 O₂ 及 H₂O(g) 分压无关,并且随温度升高,溶解度趋于下降;而在低 CO₂ 分压条件下, NiO 发生碱性溶解,其溶解度与 CO₂ 分压有关,而与 O₂ 分压无关. NiO 的碱性溶解度曲线无法用传统的碱性熔融模型来说明,其详细的碱性溶解机制尚有待进一步澄清.此外, NiO 在富 Li 熔盐或 Li/Na 熔盐中的稳定性高于 Li/K 熔盐.为

了提高电池效率,电池需在加压环境下运行,但气体工作压力增加会加速 NiO 的溶解.研究表明^[2],当气体工作压力为 1 × 10⁵ Pa 时, NiO 阴极寿命为 25000 h,而当气体工作压力为 7 × 10⁵ Pa 时,其寿命仅为 3500 h.显然, NiO 阴极无论是在加压还是在常压条件下,其使用寿命离实用化(至少 40000h)均有较大差距,因此必须寻求适当方法来提高阴极寿命.作为电池阴极材料,除在熔盐电解质中高的化学稳定性外,尚需具有良好的催化活性、良好导电性等综合性能.为此,一般可以从以下两个方面进行考虑.一是改变熔盐电解质成分,以使 NiO 的溶解度最低.这种熔盐成分变化可在 Li₂CO₃, Na₂CO₃ 及 K₂CO₃ 之间进行选择,以及添加其它化合物如碱土类金属碳酸盐.这时必须考虑熔融盐熔点的变化,特别是这种熔盐成分的变化对电池其它材料如 LiAlO₂ 电解质板、阳极及双极板等的影响.显然,熔盐体系及成分的变化可能带来较大的影响面,因此可能不是一种较佳的解决途径;另一种方法是发展新的电池阴极材料,这既可利用 NiO(掺杂 Li)的良好导电性能,通过向 NiO 中加入其它氧化物来降低其溶解度,又可发展其它全新的阴极材料,但这时除溶解度外,还必须考虑其电催化活性、导电等性能.目前已有不少有关新型电池阴极材料的研究报道^[3~7],其中 LiCoO₂^[5,7]、LiFeO₂^[4] 显示较好的前景.和 NiO 相比, LiCoO₂ 的溶解度显著降低^[7]. LiCoO₂ 酸性溶解过程可用式(3)表示:



从式(3)可见, LiCoO₂ 的溶解度与 CO₂ 分压成正比,与 O₂ 分压成反比. LiCoO₂ 的溶解度与 CO₂ 分压的关系大于 NiO,因此在高压工作条件下, LiCoO₂ 的优越性降低.另外,基于式(3)的 LiCoO₂ 的酸性溶解机制与实验结果是相吻合的. Ota^[7] 等进一步提出 LiCoO₂ 在低 CO₂ 分压下的碱性溶解机制:



依据式(4)计算的 LiCoO₂ 碱性溶解度与气氛中 CO₂ 分压关系曲线斜率(-0.5)与实验结果是相吻合的,但目前还没有证据表明在熔盐中存在 CoO₃²⁻. 据估计,以 LiCoO₂ 为阴极,在气体工作压力分别为 1 × 10⁵ Pa 和 7 × 10⁵ Pa 时,其寿命可分别达到 150000 h 和 90000 h,显示较好的应用前景.目前需要解决的是如何提高 LiCoO₂ 的导电性能.

2 电池阳极材料

目前 MCFC 阳极一般采用 Ni-Cr、Ni-Al 合金. 典型的阳极环境气氛是 80% H₂-20% CO₂, 并经 60℃ 水湿化处理, 故和阴极气氛相比, 阳极气氛中 H₂O(g) 含量明显增多. 阳极工作电位一般为 -950 mV 左右(相对 Au 参比电极). 作为多孔阳极材料, 需具有良好的催化活性, 良好导电性、抗腐蚀性能及高温蠕变性能等综合性能. 除腐蚀外, Ni-Cr、Ni-Al 这类阳极材料当前面临的主要问题是成本偏高, 因此必须改进制造方法以减少材料用量, 并寻找更廉价的阳极材料. 有关阳极材料的腐蚀问题将结合双极板材料的腐蚀一起讨论.

3 电池双极板材料

双极板兼作电池集流器和隔离板. 集流器连接隔离板和电极, 而隔离板分离单体电池, 它主要起 3 种作用, 一是将阳极气氛与阴极气氛分离, 二是提供单体电池之间的电接触, 三是提供一个密封区. 这样就存在 3 个不同的腐蚀环境, 即阳极区、阴极区和密封区. 一种单一材料或涂层难以满足这样不同的腐蚀环境. 作为双极板材料或其表面防护涂层, 要求其表面腐蚀产物具有良好导电性, 同时腐蚀产物在熔盐电解质中具有低的溶解度, 否则氧化物的持续溶解将改变熔盐电解质的化学及电性能. 由于较好的力学性能及成本较低, 目前双极板材料一般采用不锈钢如 316 和 310 等, 但它们的耐腐蚀性能远满足不了实用化要求, 且在阳极一侧的腐蚀速度可比阴极一侧高 2 个数量级, 因此必须寻求适当的表面防护技术.

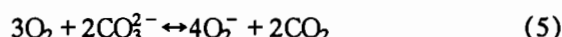
3.1 阴极一侧材料的腐蚀

目前已有不少有关双极板材料在电池阴极环境中的腐蚀研究报道^[8-15]. 由于双极板一般采用不锈钢材料, 故研究 Fe、Ni、Cr 及其合金在阴极环境中的腐蚀行为对于发展耐腐蚀双极板材料或表面防护涂层具有重要意义, 因而也引起了较广泛关注^[10-15]. Hsu 等^[10,11]采用热重法研究了纯 Fe 和 Cr 在 650℃ 共晶 (0.62Li, 0.38K)₂CO₃ 中, CO₂-O₂ 气氛下的腐蚀行为, 发现在 Cr 表面形成液态铬酸盐和多孔非保护性 Cr₂O₃ 膜, 而 Fe 形成 Fe₂O₃、LiFe₃O₈、KFeO₂ 外层和 Fe₃O₄ 内层; Ni-Cr 合金的腐蚀研究表明^[12], 纯 Ni 的腐蚀速度随氧分压增加而增大, 但与 CO₂ 分压无关. 在较低氧压下, Ni、Ni-5Cr 和 Ni-10Cr 的腐蚀较慢, 且与其成分无关, 而 Ni-30Cr 合金因形成可溶性铬酸盐而遭受快速腐蚀. Spiegel 等^[13]研

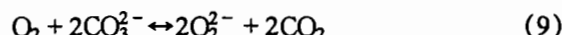
究了二元 Fe 合金及 3 种高合金钢在 650℃ (0.62Li, 0.38K)₂CO₃, N₂-15% O₂-25% CO₂ 中的腐蚀行为, 发现高合金钢的腐蚀速度明显低于 Fe 合金. 作者进一步提出, 作为潜在的双极板材料, 高合金钢中的 Cr 含量不应高于 12-15%, 以避免形成可溶性 K₂CrO₄. 以上这些研究基本是在开路电位下进行的, 与实际电池工作条件有差距.

如前所述, 典型的阴极环境气氛是加湿处理后的 15% O₂-30% CO₂-55% N₂, 工作电位为 -50~-100 mV(相对 Au 参比电极). 就腐蚀反应而言, O₂、CO₂ 及 H₂O(气) 都可能参与腐蚀反应的阴极过程, 但目前对腐蚀反应的主要阴极过程仍存在争论. Zhu 等^[14]采用电化学极化方法研究了几种 Fe 基合金在上述气氛中的腐蚀行为, 发现这些合金在电池阴极工作电位下处于钝化区, 显然在这一电位下合金的腐蚀行为与在开路电位下的结果存在一定差异. 作者进一步提出在浸盐条件下, 腐蚀的主要阴极反应是 H₂O 的还原, 这是因为在深熔盐中氧在熔盐中的溶解度很低, 而在盐膜腐蚀条件下, 主要阴极反应是氧. 确实, 氧在熔盐中的溶解度很低, 氧以分子态形式溶解于熔盐并参与阴极反应不足以支持合金较快的腐蚀速度. 但气氛中的氧可首先化学溶解于熔盐电解质中, 以离子态形式参与腐蚀反应. Appleby 等^[15]提出了如下 2 种氧溶解及还原机制:

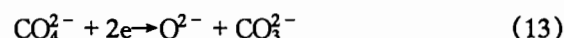
O₂⁻ 离子反应路径(SOP):



O₂²⁻ 离子反应路径(POP):



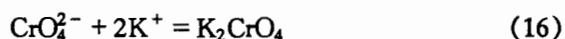
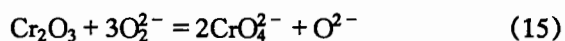
电子自旋共振和拉曼光谱测量已证实熔融 Li₂CO₃ 和 K₂CO₃ 中存在 O₂⁻ 和 O₂²⁻^[16]. 然而, Yugikura 却指出实验的 O₂ 和 CO₂ 反应顺序与 SOP 和 POP 机制不吻合^[17]. Takahashi 等提出了 CO₄²⁻ 反应机制^[18], 即:



遗憾的是目前还没有任何证据表明存在 CO₄²⁻. Smith 等^[19]研究了氧在 (Li, K)₂CO₃ 中的溶解度, 认

为在熔盐中的主要氧成分是 O_2^- , 而 O_2^{2-} 和氧分子在熔盐中的浓度很小. 为了进一步澄清氧反应机制, Nishina^[20]等采用电化学阻抗技术研究了在开路电位下 O_2 和 CO_2 分压对 Au 电极表面氧还原的影响, 认为 O_2^- 和 CO_2 的同时扩散是氧还原的主要特征. 尽管 Peelen 等^[21]进一步通过实验证实 Nishina 等的结论, 但 Nishina 等的结果仍值得商榷, 他们进行阻抗测量所选择的低频频率过高 (1 Hz), 这难以反映阴极反应过程. 事实上, 从获得的阻抗谱看, 它更适合用单一容抗弧描述, 而不是典型的 Warburg 阻抗特征. 阻抗谱的单一容抗弧恰恰反映了惰性 Au 电极的特点. 本文作者采用电化学阻抗技术研究了纯 Ni 及 FeAl 金属间合金在 650℃ 共晶 $(Li, K)_2CO_3$ 熔盐中的腐蚀行为, 认为控制腐蚀反应的阴极过程是 O_2^- 的扩散, 而不是 CO_2 ^[21]. 然而, 这些研究均未考虑到 $H_2O(g)$ 的影响. 尽管目前对主要的阴极反应控制步骤仍存在争论, 但氧主要以其化学溶解形式 (可能主要为 O_2^-) 参与阴极反应是肯定的.

在共晶 $(Li, K)_2CO_3$ 熔盐中, Fe、Co 等在腐蚀过程中均可形成非溶性的, 主要含 Li 的复合氧化物如 $LiFeO_2$ 和 $LiCoO_2$, 这可归因于在阴极环境中, Li_2O 活度远大于 K_2O ^[13]. 由前述的 O_2^- 、 O_2^{2-} 反应路径可知, 氧在熔盐中的化学溶解产物扩散到氧化膜/熔盐界面被还原成 O^{2-} , 它部分可贡献于氧化物的生长. 显然, 从氧化膜/熔盐界面到熔盐/气体界面存在 O^{2-} 浓度的负梯度, 具备溶解及再析出反应条件. 然而, 迄今进行的工作均未观察到这种溶解再析出反应. 目前观察到的金属与合金表面形成的金属氧化物与熔融碳酸盐间相互作用主要可分为两类, 一类是形成非溶性的固态氧化物如 $LiFeO_2$, 另一类是形成可溶性的产物, 如 Cr_2O_3 可与熔盐反应形成可溶性的 K_2CrO_4 . 后一类显然属于金属氧化物在熔盐中的溶解过程. 尽管从氧化膜/熔盐界面至熔盐/气体界面存在 O^{2-} 浓度的负梯度, 具备发生氧化物析出反应的条件, 但实际上并没有观察到疏松 Cr_2O_3 膜的析出. 基于酸-碱熔融模型, 电池 NiO 阴极的碱性溶解机制与实验结果也是不吻合的. 显然, 在此条件下, 传统的碱性熔融机制可以忽略. 针对 Cr_2O_3 在熔融 $(Li, K)_2CO_3$ 中的溶解现象, Spiegel 等提出了如下溶解机制^[13]:



由于 CrO_4^{2-} 在熔盐中具有高的溶解度, 故高 Cr 含量合金会遭受严重腐蚀. 另一方面, 若以 O_2^- 来

表示熔盐碱度的变化可发现, 从氧化膜/熔盐界面到熔盐/气体界面, 存在 O_2^- 浓度的正梯度, 显然不具备溶解及再析出反应的条件, 因而也不会发生疏松 Cr_2O_3 膜的析出反应. 然而, 根据 Smith 等^[19]的结果, 和 O_2^- 相比, O_2^{2-} 在熔融 $(Li, K)_2CO_3$ 中的浓度很小. 那么, Cr_2O_3 似应主要与 O_2^- 反应, 形成 CrO_4^{2-} , 然而目前尚没有足够证据来说明这一点.

因此, 进一步的工作似应澄清在模拟电池阴极环境下材料的腐蚀机制, 特别是腐蚀的主要阴极过程及金属氧化物的溶解机制, 从而为优化电池材料及其表面防护设计提供理论指导.

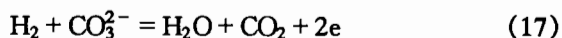
3.2 阳极一侧材料的腐蚀

研究已表明^[23], 不锈钢双极板在阳极一侧的腐蚀比阴极一侧高 2 个数量级. 过去有关阳极环境中的腐蚀研究主要集中于 Ni、Cr、Fe 及其合金^[23~28]. Vossen 等采用循环伏安等电化学方法分别研究了 $Ni^{[24]}$, $Cr^{[25]}$, $Ni-Cr^{[26]}$, $Ni-Al^{[27]}$, $Ni-Fe^{[28]}$ 及不锈钢^[29]在 650℃ 阳极气氛、 $(Li, K)_2CO_3$ 共晶熔盐中的腐蚀行为, 但没有研究在电池阳极工作电位下材料的腐蚀电流, 而这对阳极材料的耐腐蚀性能评定是很重要的. 事实上, 与阴极材料的腐蚀电流相比, 阳极材料的腐蚀电流的测量要困难的多, 因为对阳极材料而言, 其阳极电流包括氢氧化电流和阳极材料的腐蚀电流难以区分, Weewer 等^[30]分别研究了 Au 和 Ni 电极表面氢氧化机制, 但由于不同金属对氢氧化反应的催化作用各异, 因此, 无法根据惰性金属表面氢氧化反应来分离金属或合金表面阳极电流. 可见, 如何采用电化学方法测定金属材料在电池阳极环境中的腐蚀电流密度是一急待解决的问题.

不锈钢在阳极环境中的腐蚀速度明显高于阴极环境, 其表面腐蚀产物外层为 Li、Fe 复合氧化物, 内层则为非连续的无保护性的 Fe、Cr 混合氧化物^[31]. 这种非保护性氧化膜被认为是通过熔融反应形成的, 它涉及 Fe 氧化物的溶解、传输及析出. Vossen 等^[29]采用暴露试验分别研究了系列不锈钢和 Ni 基合金在阳极、阴极气氛中的腐蚀行为, 发现在阳极环境中的腐蚀速度总体明显高于阴极环境, 并认为在阳极环境中形成的氧化膜是疏松、多孔的. Zhu 等^[14]认为在电池阳极一侧材料处于活性溶解区, 而在阴极一侧则处于钝化区, 同时 H_2O 的还原是阳、阴极环境下材料腐蚀的主要阴极过程, 由于阳极环境中的 H_2O 浓度明显高于阴极环境, 故阳极材料腐蚀更快. Shores^[32]也认为在阳极环境中材料表面形成的氧化膜是多孔和无保护性的. Vossen 等^[33]在研

究 Ni 在阳极环境中的氧化和钝化时提出 Ni 氧化物的形成是以 Ni 的溶解和其氧化物的再析出方式进行的。很明显,不锈钢在阳极环境中发生快速腐蚀是由于其表面形成了一疏松、多孔的氧化膜,但目前对于这种非保护性氧化物的形成机制尚有待进一步澄清。

尽管不锈钢在阳极环境中腐蚀严重,但 Ni、Cu 等在阳极环境中的腐蚀程度却明显轻于阴极环境。Hwang 等^[34]利用单体 MCFC 电池,在加载 100 mA/cm² 电流作用下研究了 316L 不锈钢、Ni 和 Cu 表面氧化膜生长情况,发现在阳极气氛中 Ni 和 Cu 腐蚀很轻微,但在阴极环境中却遭受灾难性腐蚀。316L 不锈钢在两种环境中的腐蚀速度相差不大,但在阳极环境中的腐蚀速度远大于 Ni 和 Cu,而在阴极环境中的腐蚀速度却远小于 Ni、Cu。关于 Ni、Cu 在电池阳极环境中具有较好耐蚀性能从其腐蚀反应平衡电位也可得到说明。MCFC 阳极反应为:



计算表明^[23],在 15% CO₂ - 75% H₂ - 15% H₂O 阳极气氛中,式(17)反应及 Ni(Ni/NiO)、Cu(Cu/Cu₂O)、Fe(Fe/FeO)、Cr(Cr/Cr₂O₃) 腐蚀反应平衡电位分别为 -1.138、-0.872、-0.592、-1.122 和 -1.684 V。可见,和阳极反应平衡电位相比,Ni 和 Cu 腐蚀反应平衡电位明显变正,因此从热力学角度而言,Ni 和 Cu 在阳极气氛下能够保持稳定,而 Cr 的电位显著负于阳极反应电位,因而 Cr 及含 Cr 合金在阳极环境中将遭受腐蚀。Ni、Cu 在电池实际阳极环境中的较好耐蚀性能与热力学分析结果是相吻合的。目前,Ni 基合金(Ni - Cr、Ni - Al)被用作电池阳极材料及 Ni 涂层被用作不锈钢双极板阳极一侧表面防护涂层是有其合理性的。

由此可见,金属材料在电池阳极环境中的腐蚀是一个非常复杂的问题,尽管在这方面已取得了不少积极成果,但仍有很多工作要做。特别是在阳极材料的快速腐蚀机制及其腐蚀速度的电化学测量,以及发展耐蚀新材料或表面防护技术等方面仍需要做大量工作。

3.3 双极板材料的表面防护

如前所述,双极板材料面临 3 种不同的腐蚀环境即阴极区、阳极区和湿封区。某一种材料或涂层难以满足这样不同的腐蚀环境。现用的不锈钢双极板材料因腐蚀严重而难以满足实用化要求,必须施加表面防护涂层。由于湿封区对导电性无要求,故在此部位一般采用 Al 化物涂层。当不锈钢表面施加 50

~70 μm 的 Al 涂层时,在电池工作过程中 Al 被氧化成 Al₂O₃,Al₂O₃ 进一步与熔融盐作用可形成具有很好保护性、厚度约为 30 μm 的 LiAlO₂ 层^[34],能满足实用化要求。而对阴、阳极一侧双极板而言,除了要求具有良好耐腐蚀性能外,尚需具有良好导电性能。阳极一侧目前一般采用 Ni 涂层。Hwang 等的研究结果也证实了 Ni 涂层在阳极环境中的腐蚀速度极低^[34],但能否满足实用化要求仍需进一步评定。而对于阴极一侧来说,尽管和阳极一侧相比其腐蚀明显降低,但离实用化仍有一定距离。可见,单一 Ni 涂层是无法满足这一要求的。Keijzer 等^[35]通过研究认为 TiN、TiC 和 Ce 基陶瓷是有希望的涂层,然而这仍有待进一步检验。

4 结束语

研制开发清洁、高效燃料电池是当前国际重点发展的能源技术。国外 MCFC 技术发展很快,已进入工程化和商业化开发阶段。而我国在这方面与国外先进水平相比仍有较大差距。因此,我们必须关注 MCFC 技术发展趋势,在开展 MCFC 应用基础研究的同时,大力发展 MCFC 材料技术,以加速 MCFC 的实用化进程。

参考文献:

- [1] Ota K, Mitsushima S, Kato Shigemi, et al. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 667
- [2] Plomp L, Veldhuis J B J, Sitters E F, et al. J. Power Sources, 1992, 39: 369
- [3] Smith J L, Kucera G H, Minh N Q, et al. Corrosion, 1985, 342: 1
- [4] Hsu H S, DeVan J H, Howell M. J. Electrochem. Soc., 1987, 134: 2146
- [5] Plomp L, Sitters E F, Vessies C, et al. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 629
- [6] Baumgartner C E. J. Am. Ceram. Soc., 1985, 68: 456
- [7] Ota K, Takeishi Y, Shibata Soichi, et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 3322
- [8] Shores D A, Sing P. Proc. Electrochem. Soc., 1984, 84: 271
- [9] Janz G J, Conte A. Corrosion, 1964, 20: 237
- [10] Hsu H S, DeVan J H, Howell M. J. Electrochem. Soc., 1987, 134: 3038
- [11] Hsu H, DeVan J H. J. Electrochem. Soc., 1986, 133: 2077
- [12] Lee K N, Shores D A. In High Temperature Materials Chemistry - III, ed. Munir Z A, Cubicciotti D, Las Vegas Meeting, 1985
- [13] Spiegel M, Biedenkopf P, Grabke H J. Corrosion Science, 1997, 39: 1193
- [14] Zhu B H, Lindbergh G, Simonsson D. Corrosion Science, 1999, 41: 1497

(下转第 161 页)

(上接第 151 页)

- [15] Appleby A J, Nicholson S B. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 112: 71
- [16] Tryk D A, Yeager E B. In *Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, Serman J R, Shores D A, Maru H C, Uchida I ed., PV 90-16, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1990: 395
- [17] Mugikura Y. Master Thesis, Tohoku University, Tohoku, Japan, 1986: 87
- [18] Takahashi M. Extended Abstracts of 21st Symposium on Molten Salt Chemistry, Yamanashi, Japan, 1989: 51
- [19] Smith S W, Vogel W M, Kapelner S. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129: 1668
- [20] Nishina T, Uchida I, Selman J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 1191
- [21] Peelen W H A, Hemmes K, Wit J H W. *Electrochimica Acta*, 1997, 43: 763
- [22] Zeng Chaoliu, Wang Wen, Wu Weitao. *Oxid. Met.*, 2000, 53 (Nos. 3/4): in press
- [23] Donado R A, Marianowski L G, Maru H C. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131: 2535
- [24] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 3040
- [25] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 66
- [26] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *Mater. Corro.*, 1997, 48: 157
- [27] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *Mater. Corro.*, 1997, 48: 228
- [28] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 58
- [29] Vossen J P T, Makkus R C, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 3327
- [30] Weewer R, Hemmes K, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 389
- [31] Yuh C, Johnsen R, Farooque M, et al. *J. Power Sources*, 1995, 56: 1
- [32] Shores D A, Pischke M. In *Proceedings of the Third International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology*, Shores D, Maru H, Uchida I, et al. ed., The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1993, PV93-3: 214
- [33] Vossen J P T, Amen P C H, Wit J H W. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 2272
- [34] Hwang E R, Kang S G. *J. Power Sources*, 1998, 76: 48
- [35] Appleby A J, Foulkes F R. *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989
- [36] Keijzer M, Hemmes K, Van Der Put P J J M, et al. *Corrosion Science*, 1997, 39: 483