



固体氧化物燃料电池

Solid Oxide Fuel Cell

王绍荣 肖 钢 叶晓峰 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社



固体氧化物燃料电池

Solid Oxide Fuel Cell

王绍荣 肖 钢 叶晓峰  编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大能源. 固体氧化物燃料电池/王绍荣, 肖钢, 叶晓峰编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2015. 9

ISBN 978-7-307-16746-9

I. 大… II. ①王… ②肖… ③叶… III. ①能源—普及读物 ②固体—氧化物—燃料电池—普及读物 IV. ①TK01-49 ②TM911.4-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 210102 号

责任编辑: 邓 瑶

责任校对: 郭 芳

装帧设计: 吴 极

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: whu_publish@163.com 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉市金港彩印有限公司

开本: 787×1092 1/16 印张: 9.5 字数: 178 千字

版次: 2015 年 9 月第 1 版 2015 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-16746-9 定价: 860.00 元(全九册)

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

“能源”，并不总是人们茶余饭后津津乐道的话题。说起“能源”，不少人会想到石油和国内三大石油公司的强大，还会联想到环境污染和全球气候变暖，但很少有人会想到“能源”本身，以及自己与“能源”的关系。然而，穷人类历史之长，尽人类足迹之远，仰人类文明之高，“能源”可谓与我们的生活息息相关，休戚与共，我们时时、处处都在利用它、依赖它。也正因为如此，“能源”反而更易被人们忽略，就像直到窒息时才想起原来我们是多么地依赖空气一样。日常生活中，我们不可避免使用能源，但很难挑选使用何种能源，无法影响或决定能源的来源、生产方式和价格，更无法通晓纷繁芜杂的能源技术及其发展方向。

时至今日，改变正在发生。随着资源、环境和气候问题的凸显，全球正在一步步迈入新一轮的能源变革，陈旧的能源开采、转化、利用方式正被逐渐淘汰，而新能源事业正悄然兴起，新资源、新技术、新理念层出不穷，一个崭新的时代即将到来，届时人与能源的关系都将发生改变。对于老百姓，不再是被动地接受能源，而是积极地创造，主动地分享，智能地消费。在中国，大多数人可能还无法想象很多丹麦人已经可以轻松通过电脑软件，随时选择并任意切换不同来源、不同价格的电力供应；更无法想象不少西班牙人每天都会关注全国各地的天气预报，来估算自己在不同地方买下部分股权的太阳能电池能发多少电，并给自己带来多少利润；而美国人已经考虑在自己的车库里安装电网连接设备，用低谷电价给自己的电动汽车充电，并在用电高峰时送电上网，赚取差价……

能源问题，是全球性问题，中国亦不可避免。从某种意义上来说，经济高速增长的中国存在着更为突出的能源问题，而中国人并非后知后觉，也不会熟视无睹。几百年的落后使国人自省，30多年的改革让国人自信，对变革的必要性我们有着清醒的认知，但使我们困惑和迷茫的是怎样付诸实践，向哪些国家学习，优先发展何种能源，以怎样的力度发展，达到怎样的效果，以及能否在改革中保持和谐稳定。

曾经听过一则寓言：一只青蛙遇到了一条蜈蚣，青蛙自忖自己有四条腿，

跳跃自如，而蜈蚣却有无数条腿，竟也行走流畅。青蛙觉得很奇怪，便问蜈蚣道：“你有这么多条腿，那你行走时都是先迈哪条腿呢？”蜈蚣听了青蛙的问话，不由地思考了起来。不料，蜈蚣一思考，竟从此不会走路了。原来蜈蚣从不曾执着于这个问题，只是目视前方，一心向前，自然而然就朝前走了。自从考虑先迈哪条腿后，它忘记了向前看，只盯着自己的脚，结果无数条腿互相磕绊，从此再也迈不开步子了。我想，蜈蚣不久就会明白：孰先孰后并不重要，重要的是认准方向，明确目标，一心向前。中国的能源改革同样如此，我们百般纠结于眼前的主次和先后之时，是否已经找到并确定了改革的正确方向和终极目标呢？

本套书介绍的是高效的能源转化技术、方兴未艾的非常规能源勘探开发技术、梯级利用的节能技术和绿色低碳的可再生能源技术，共包括《中国式低碳》《生物能源》《固体氧化物燃料电池》《二氧化碳》《分布式能源》《天然气水合物》《页岩气》《海洋能》《煤层气》9分册。编者旨在通过本套书来唤起更多人对我国能源问题的思考，提升同仁们对未来能源事业的参与度和积极性。

十方来，十方去，共成十方事；万人施，万人用，同结万人缘。我诚望书中的一些知识能对有缘的读者提供小小的启发，并在此恭候各位的批评指正。

丛书主编 



肖钢博士简介

肖钢，英国皇家化学会院士（FRSC），中国国家“千人计划”特聘专家，美国Case Western Reserve University客座教授，现为能源央企首席科学家。著有《页岩气及其勘探开发》《天然气水合物综论》《新能源经济引领新经济时代》《低碳经济与氢能开发》《大规模化学储能技术》《分布式能源综论》《还碳于地球——碳捕获与封存》《燃料电池技术》《黑色的金子——煤炭开发、利用与前景》等书。作为主要发明人，享有国际及中国授权和受理的专利180余项。



序 言

当前，人类活动同自然界之间的相互影响进一步加深。面对全球温室气体排放及其引发的气候变化，有效促进资源可持续利用、环境可持续发展，努力实现人与自然的和谐，已经成为一个世界性的重大课题。这就需要我们开辟更多的途径，找到更好的办法，而优化能源结构、提高能源转化和使用效率尤其重要。

纵观当今世界，“绿色”不再是业余消遣，不再是流行口号，而是逐渐真正成为发展、建造、设计、制造、工作及生活的方式。当把环境保护等所有的成本都纳入进来时，包括非常规油气在内的新能源变成了最时尚、最有效率、成本最低的做事方式，这是世界正在经历的最伟大的转变。绿色从只是流行变得更加可用，从一种选择变成了一种必需，从一种时尚变成了必胜的战略选择，从一个无法解决的问题变成了一个巨大的机遇。

我们有理由深信：发展清洁的新能源和高效能源技术将会变成决定未来50年国家经济地位、环境健康、能源安全及国家安全的战略选择。这场清洁技术革命关系到国家强大与否。今天，我们为了走上绿色道路所做的每一件事都会使我们国家更强大、更健康、更安全、更具创新力、更有竞争力、更能受到尊重。我们在解决自身问题的同时也在帮助全世界解决问题。

从本质上来说，科技决定未来能源。在替代能源发展过程中，到底哪一种能源应该占主导地位，各种新能源应该如何布局，应该由技术论证、环境评测和市场验证来决定。对于这点，科技界提出了林林总总的方案，有些具备了产业化的条件，有些正在开发，有些处于研究阶段，还有些则属于大胆的设想。这些人类的大课题涵盖了很多的学科领域、很广的技术专业、很深的知识层面及很大的行业范围，因此很少有人以通俗易懂的方式将这些技术情况系统地展现给读者。

恰逢此时，我很高兴看到肖钢博士及其合作者正在编写一套“新能源丛书”，该丛书系统地介绍了高效能源转化技术、非常规天然气技术及可再生能源技术等诸多方面的最新进展，这对科研人员掌握国际上新能源发展现状大有裨益，也为希望了解新能源技术概况的人士提供了有用的信息。

肖钢博士是国家引进的海外高级人才，在能源领域成果丰硕。他已经出版了数本学术专著，希望他主持编著的这套《大能源》也会受到读者喜爱。

中国工程院院士 曾恒一



曾恒一院士简介

曾恒一，海洋石油工程专家，中国工程院院士。主持设计、建造了我国第一代海上石油钻探船、海上石油平台导管架下水大型驳船、海上浮式生产储油轮等。主持国家“863”工程的“海洋边际油气田资源开发技术”项目研究并组织编制了海上油气田总体开发方案。主持完成的科研成果“渤海五号、七号自升式钻井船”获国家科技进步二等奖。

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 是目前正在普遍研究的燃料电池之一。它采用固体氧化物 (陶瓷) 电解质, 在中高温 (600 ~ 900 °C) 下运行, 其废热可以用来推动燃气轮机或蒸汽轮机进一步发电, 因此SOFC发电效率可超过60%, 是发电效率最高的燃料电池。若再实现热电联产, 其能量利用效率可达到80%。在能源和环境矛盾日益尖锐的当今社会, SOFC成为各国争相开发的新一代能量转换技术。

SOFC的运行温度使得燃料的内部重整成为可能, 从而可以直接使用各种各样的燃料 (如甲烷、煤气、甲醇、酒精、石油液化气以及各种油料)。考虑到未来石油资源的日趋枯竭, 天然气、生物质气的大量运用, 并结合我国能源储量中煤炭占较大比例的特点, 我们有理由认为SOFC的开发利用是解决我国能源需求和环境保护之间矛盾的最有效途径之一。

SOFC经过适当的技术改造后, 可以反向运行, 利用夜间剩余电力或者小水电、风电等电解高温水蒸气制氢, 我们称之为高温固体氧化物电解池 (Solid Oxide Electrolyzing Cell, SOEC)。从原理上讲, SOEC可以看作SOFC的逆运行。相对于常温电解水而言, SOEC因工作温度高, 过电位小, 在能量利用效率上具有很大优势。因此, SOEC是未来高效制氢的候选技术之一。而氢能燃料电池汽车未来有可能替代内燃机汽车成为新一代的交通工具, 其开发利用后可用氢能替代汽油, 降低我国对进口石油的依赖, 同时净化城市空气。

目前, SOFC在发达国家已经取得了举世瞩目的成就。在SOFC技术的发展史上, 西门子西屋公司无论在系统发电规模 (最大250 kW) 还是在衰减率 (0.1%/1 000 h), 抑或是实际运行的寿命 (数万小时) 上, 都做了里程碑式的工作。尽管由于其采用的技术 (EVD、CVD) 成本非常高, 导致在产业化时遇到难以克服的困难, 减缓了其实用化步伐, 但是, 其成果以及国外其他公司的相关结果都证明SOFC是可以实现长寿命的。

SOFC在我国也得到了极大的重视。自“九五”计划起, 国家科技部和中国科学院就进行了部署。从“十五”到“十二五”, 科研经费成倍增长。我国对SOFC技术的研究虽然起步较晚, 但在国家高度重视和研究人员的努力下, 已经取得了可喜的成绩。例如, 中国科学院宁波材料所已经建成SOFC单电池生产线, 对外公开销售从粉体到单电池和短堆的一系列产品。其他兄弟单位, 如中国科学院过程工程研究所、大连化学物理研究所、中国科技大学、哈尔滨工业大学、吉林大学、中国矿业大学、北京科技大学、华中科技大学、华南理工大学、厦门大学、南京工业大学、上海交通大学、西安交通大

学、清华大学、四川大学等，也都开展了中温SOFC的相关工作，取得了很大的成绩。这些研究为我国SOFC的产业化发展提供了坚实的基础，SOFC技术研发的春天即将到来。

本书的目的在于与读者分享多年SOFC科研工作中的体会，针对一些重要的内容，从作者的理解出发加以归纳和总结，帮助读者理解SOFC的一些重要内容。本书无意于全面总结已有的文献和知识，也不打算写成本面面俱到的教科书。因为到目前为止，已经有一些这种类型的优秀作品出版。作者拟以自身的视角来观察和体会SOFC材料、单电池、电堆结构和测试方法，总结其中一些有趣的现象和规律，并对必要的理论基础加以简要的说明，以便帮助读者以不太枯燥的方式尽快地掌握SOFC技术的相关要点，并领略其魅力。

正如前人所言，写书如造园。本书大量的素材其实并非原创，在此事先申明。在本书中，读者会发现相当多的科学内容其实都可以在其他教科书或文献中找到，作者只能保证是在认真学习并有独立思考的前提下进行了归纳和总结，并无照抄的本意。作者只是站在前人的肩膀上对有关知识进行了归纳与总结，在此首先对前人致以崇高的敬意。如果无意之中本书某段内容与前人的作品雷同，在此也先表示感谢。作者唯一的希望是读者能够通过对本书的学习而得到对自己有用的东西，哪怕是一点点也足以让作者欣慰。

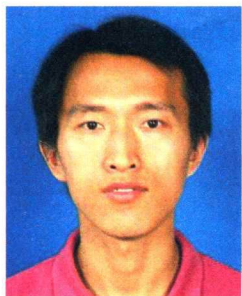
编者

2015年6月



王绍荣简介

王绍荣，研究员、博导。1994年赴日留学，在横滨国立大学从事固体氧化物燃料电池（SOFC）的研究并获得工学博士学位。1997年开始在电子技术综合研究所（筑波）从事中温SOFC研究。回国后在中国科学院上海硅酸盐研究所从事平板型SOFC的研究，担任SOFC课题组长。在SOFC领域发表学术论文80余篇，申请发明专利20余项。



叶晓峰简介

叶晓峰，博士，副研究员。近3年来在国内外核心刊物和学术会议上共发表和撰写论文20余篇，承担上海市国际合作基金、江苏省自然科学基金等项目，参与国家863、上海市科委项目和企业合作项目。

目 录

1	燃料电池	1
1.1	燃料电池的基本原理	3
1.2	燃料电池的家族成员	4
1.3	燃料电池的优势	7
1.4	SOFC 的魅力	8
2	能量转化的方向性原则	11
2.1	热力学第一定律回顾	13
2.2	热力学第二定律回顾	16
2.3	SOFC 的可逆电动势	20
3	能量转化的速率	23
3.1	线性变化与非线性变化	25
3.2	能量消耗的本质	26
3.3	SOFC 电堆中的能量损耗	28
3.4	SOFC 系统中的能量损耗	30
4	电解质与氧空位	33
4.1	氧化锆系电解质	36
4.1.1	为什么高温下会导电	36
4.1.2	电导率与掺杂浓度之间的关系(氧空位的浓度)	37
4.1.3	电导率与掺杂离子种类之间的关系	38
4.2	氧化铈系电解质	40
4.2.1	电导率与氧分压的关系	41
4.2.2	电子电导的影响和对策	42
4.3	镱酸镧系电解质	44

4.3.1	电解质的相结构与双掺杂的必要性	44
4.3.2	电解质的反应活性及其对策	46
4.4	高温质子导体电解质	48
5	电解质膜(片)的制备	51
5.1	电解质片的干法压制	53
5.2	电解质膜的湿法流延	54
5.3	电解质膜的其他成型方法	57
5.4	烧结的一般规律	57
5.5	烧结助剂	59
5.6	烧结的温度制度	60
6	阴极材料体扩散和表面交换	63
6.1	LSM	67
6.2	钴酸盐	68
6.3	其他钙钛矿结构氧化物	69
6.4	层状钙钛矿结构氧化物	69
6.5	双钙钛矿结构氧化物	70
6.6	氧表面交换系数和体扩散系数的测量	70
7	阴极活性位控制的技巧	73
8	阳极材料的研究重点	81
8.1	活性层阳极	84
8.2	支撑层阳极	85
8.3	新型阳极材料	86
8.4	应用于 SOFC 的燃料	89
9	测试技术	91
9.1	原材料的分析测试	93
9.1.1	粉体性能测试	93
9.1.2	烧结收缩曲线与热膨胀曲线测试	94
9.1.3	电导率测试	94
9.2	电极极化测试	99
9.2.1	电极极化的测试方法	99

9.2.2 极化测试的注意事项	100
9.3 单电池的测试	102
9.4 电堆的测试	104
9.4.1 电堆的测试方法	104
9.4.2 电堆的控制要点	107
10 电堆技术	109
10.1 平板型 SOFC, 不平凡的平面	111
10.1.1 单电池内部的平面	111
10.1.2 连接板与单电池之间的界面	112
10.1.3 连接板的抗氧化涂层	112
10.1.4 连接板的流场与电池的温度场	114
10.2 密封, 千里之堤溃于蚁穴	120
10.2.1 密封的重要性	120
10.2.2 密封的热循环性	121
10.2.3 密封的长期性	121
10.3 电堆的寿命, 界面的化学问题	124
11 SOFC 发电系统	125
11.1 SOFC 发电系统类型简介	127
11.2 SOFC 发电系统组成与部件	129
11.2.1 重整器	129
11.2.2 燃烧器	130
11.2.3 热交换器	130
11.2.4 脱硫器	131
11.2.5 泵与风机	131
11.3 SOFC 发电系统研发与产业化进展	131
11.4 SOFC 发电系统成本分析与未来展望	133
参考文献	135
后记	137

1 燃料电池

燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。与常规电池的不同之处在于燃料和氧化剂不是储存在电池内部，而是来自外部供给，即只要不断向其提供燃料和氧化剂，就可以连续不断地发电。



能源是人类社会发展的基础。高度发展的能源工业奠定了现代文明的基石。随着经济和社会的发展,能源需求和供应之间的鸿沟日益明显,同时,化石能源造成的生态环境恶化也对人类社会的可持续发展具有极大的挑战。目前,能源工业存在明显的弊端,化石能源的化学能必须转变为热能后才能转变为机械能或电能,转化效率受卡诺循环限制,仅为 33% ~ 55%。在这个过程中,同时还会产生大量的废水、废气、废渣以及噪声,大规模的污染仍然没有得到根本解决。对于发电行业来说,虽然采用的技术正在不断升级,如开发出了超高压、超临界、超超临界机组,开发出了流化床燃烧和整体气化联合循环发电^电技术,但是发出的电仍需远距离输送,成本高。目前,电网采用的超高压输电技术,在一定程度上降低了输电损失,但是到达用户端的综合能源效率仍然只有 35%左右。

燃料电池(Fuel Cell)技术的出现为人类的能源利用方式带来了新的契机,它可以高效地将燃料中的化学能转变为电能,同时大大降低污染物的排放。燃料电池所独具的分式供能方式具有灵活多变的特点,能在保证高效率的前提下适合于多种用途。

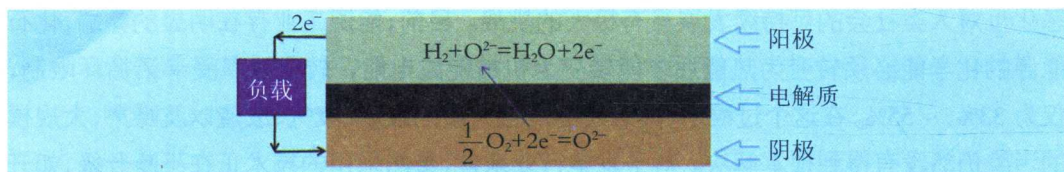
1.1 燃料电池的基本原理

最早的燃料电池可以追溯到 1839 年。英国人 Grove 以铂黑为电催化剂的氢氧燃料电池点亮了伦敦演讲厅的照明灯。燃料电池的研究在 20 世纪 50 年代取得了实质性的进展,英国剑桥大学的 Bacon 利用高压氢氧制成了具有实用功率水平的燃料电池。20 世纪 60 年代,这种电池成功应用于 Apollo 登月飞船。20 世纪 80 年代开始,各种小功率电池在宇航、军事、交通等各个领域中得到应用。

燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。与常规电池的不同之处在于燃料和氧化剂不是储存在电池内部,而是来自外部供给,即只要不断向其提供燃料和氧化剂,就可以连续不断地发电。因此,它是一种能量转换装置,而常规电池本质上是能量储存装置。

燃料电池单电池的基本结构为电解质、阳极和阴极。阳极为电池的负极,在燃料电池工作时,阳极发生氧化反应,失去的电子由外电路传输到阴极;阴极为电池的正极,发生

还原反应,得到电子而产生可供传导的离子;电解质起隔离燃料和氧化剂,以及传导离子的作用。以氢氧燃料电池为例,其原理如图 1-1 所示。



▲图 1-1 氢氧燃料电池原理示意图

阳极上 H_2 发生氧化反应失去电子,与 O^{2-} 反应生成 H_2O ; 电子由阳极经外电路传导至阴极,形成电流。 O^{2-} 则由阴极 O_2 生成,经电解质传导至阳极发生反应。由于单个燃料电池的电压只有 1 V 左右,实际应用时需要将多个单电池串联,组成电池堆来获得高的电压以及功率。电池堆中除了单电池外,最重要的是串联电池所需的连接板,以及能将它们密封在一起的密封材料。

1.2 燃料电池的家族成员

燃料电池有多种类型,按使用的电解质不同主要分为以下 5 类:

(1) 碱性氢氧燃料电池。

碱性氢氧燃料电池(AFC)是燃料电池领域最早发展起来的技术,并且技术高度成熟。AFC 最重要的应用是作为载人航天飞行器中的电源,电池反应生成的水经过净化还可供宇航员饮用,同时供氧系统也可以与生命保障系统互为备份。美国成功地将 Bacon 型 AFC 用于 Apollo 登月飞行,石棉型 AFC 用于航天飞机。

发展碱性燃料电池的核心技术是要避免二氧化碳对碱性电解液成分的破坏。不论是空气中百万分之一的二氧化碳成分,还是烃类燃料的重整气所含有的二氧化碳,使用时都要进行去除处理,这无疑增加了系统的总体造价。此外,电池进行电化学反应生成的水需及时排出,以维持水平衡。因此,简化排水系统和控制系统也是碱性燃料电池发展中需要解决的核心技术问题。

(2) 磷酸型燃料电池。

磷酸型燃料电池(PAFC)是以天然气重整气作为燃料,以空气作为氧化剂,以 Pt/C 为电催化剂,以浸有浓磷酸的 SiO_2 微孔膜作为电解质的燃料电池。与 AFC 相比,其突出优点是贵金属催化剂用量大大减少,对还原剂的纯度要求有较大降低,一氧化碳含量可达 5%。目前,国际上功率较大的实用燃料电池电站均用这种燃料电池。到 2002 年初,美国已在全世界安装测试了 200 kW PAFC 发电装置 235 套,累计发电 470 万小时。在美国和日本,有几套装置已达到连续发电 1 万小时的设计目标。但是 PAFC 工作温度在 200 °C 左右,余热利用价值低,热电转化效率仅有 40%左右;同时启动时间长,不适合用作移动电源。

(3) 熔融碳酸盐燃料电池。

熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的工作温度为 650 °C ~ 700 °C,以浸有 K_2CO_3 和 Li_2CO_3 的 LiAlO_2 隔膜为电解质,电极催化剂采用氧化镍,以煤气或天然气为燃料。美国能量研究公司(ERC)已经具备年产 2 ~ 5 MW 外公用管道型 MCFC 的能力。1995 年,ERC 在加州 Santa Clara 建立了 2 MW 试验电厂。2000 年,日本日立公司开发出 1 MW 的 MCFC 发电装置。东芝也已开发出低成本的 10 kW MCFC 发电装置。MCFC 中阴极、阳极、电解质隔膜和双极板是基础研究的四大难点。这四大部件的集成和电解质管理是 MCFC 电池组及电站模块安装和运转的核心技术。

(4) 质子交换膜燃料电池。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)的特点是工作温度低,启动速度快。它的核心是电极-膜-电极三合一组件的制备技术。通常采用热压的方法将电极、膜、电极压合在一起,形成膜电极组件,并在电极内加入质子导体,以改善电极与膜的接触。质子交换膜的技术参数直接影响着三合一组件的性能,因而关系到整个电池及电池组的运行效率。20 世纪 90 年代,加拿大 Ballard 公司在该领域取得突破性进展,生产的电池组体积比功率已超过 1 300 W/L,超过了 DOE 制定的电动车标准。随着 PEMFC 技术的飞速发展,实用型的 PEMFC 已经开始应用于各个领域。德国海军已经配备了 4 艘用 Siemens 公司制造的 300 kW PEMFC 作为动力源的潜艇, Ballard 公司已经开始出售商业化的 250 kW PEMFC 发电装置、电动车用 PEMFC 和各种便携式电源,日本丰田等汽车公司则已经推出商业化的燃料电池电动车。目前,PEMFC 的成本以及加氢站的建设制约着其商业化进程。因此,改进其必要的组件性能、降低运行成本、建设加氢站等是发展 PEMFC 的重要方向。

(5) 固体氧化物燃料电池。

固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质、阳极和阴极均为陶瓷材料,是一种全固态结